



RENATA DOS SANTOS SOUZA

**“Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de
Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno
(BTX)”**

**Campinas
2013**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RENATA DOS SANTOS SOUZA

**“Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de
Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno
(BTX)”**

Orientadora: Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora em Engenharia
Química.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA RENATA DOS SANTOS SOUZA
E ORIENTADA PELA PROFA.DRA.MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA**

Assinatura do Orientador

**Campinas
2013**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

So89a Souza, Renata dos Santos, 1982-
Avaliação da lama vermelha na remoção de derivados de petróleo – benzeno, tolueno e xileno (BTX) / Renata dos Santos Souza. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. BTEX (Benzo, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno). I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Red mud evaluation to petroleum derivatives removal - benzene, toluene and xylene (BTX)

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

BTEX (Benzo, toluene, ethylbenzene, xylene)

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Meuris Gurgel Carlos da Silva [Orientador]

João Jorge Ribeiro Damasceno

Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Ana Paula Brescancini Rabelo

Araí Augusta Bernardéz Pécora

Data de defesa: 20-05-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Renata dos Santos Souza e aprovada em 20 de maio de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



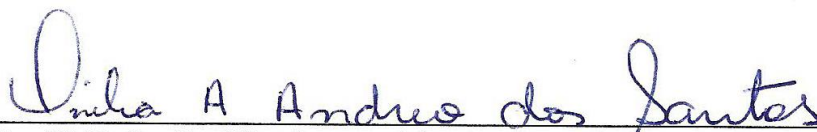
Prof.^a Dr.^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva – Orientador



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno (titular)



Prof.^a Dr.^a. Ana Paula Brescancini Rabelo (titular)



Prof.^a Dr.^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos (titular)



Prof.^a Dr.^a. Arai Augusta Bernardez Pécora (titular)

AGRADECIMENTOS

À Deus que me permite estar aqui.

Aos meus pais, Sergio e Gorete, e a toda minha família por todo amor, suporte e paciência.

À minha orientadora Prof.^a Meuris Gurgel Carlos da Silva, primeiramente por desde o início ter acreditado nesse projeto, e pela oportunidade de desenvolvimento deste.

À empresa ALUNORTE S.A. pela lama vermelha fornecida.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas dos Laboratórios LEA e LEPA pelo auxílio nas discussões dos resultados e conselhos.

Ao CNPQ e CAPES pelas bolsas concedidas e a FAPESP pelo suporte financeiro do projeto.

RESUMO

Muitos compostos orgânicos derivados do petróleo são encontrados na água subterrânea, oriundos de processos industriais ou, principalmente, dos vazamentos de combustível em postos de distribuição. Dentre esses compostos encontram-se benzeno, tolueno e xileno (BTX), substâncias tóxicas e carcinogênicas e que se constituem nos componentes mais poluidores da gasolina. Processos de remoção dos BTX devem atender aos limites da legislação e, nesse sentido, a adsorção é um dos métodos mais eficientes. Neste trabalho foi proposto avaliar a lama vermelha, resíduo da indústria de beneficiamento do alumínio, nas formas bruta, calcinada e quimicamente tratada, como material adsorvente alternativo para remoção dos BTX em soluções sintéticas com um e dois adsorbatos. A caracterização da lama vermelha indicou que o material é macroporoso, muito heterogêneo e constituído de uma mistura de óxidos principalmente sodalita, hematita, goetita, gibbsita e quartzo. A calcinação provocou alterações na estrutura do adsorvente, aumentando a área superficial e a quantidade e tamanho de macroporos. O estudo do pH_{zpc} mostrou que o pH natural da lama vermelha tornou a superfície carregada negativamente, atraindo assim o anel benzênico e melhorando a adsorção. Os ensaios de cinética de adsorção mostraram um processo rápido com no máximo 2h para atingir o equilíbrio e o percentual de remoção foi acima de 85% para todos os compostos. Nos ensaios de equilíbrio com monocomposto a ordem decrescente de adsorção foi benzeno, tolueno e xileno. As maiores capacidades de adsorção de benzeno foram $q_e = 0,332 \text{ mmol/g}$ com lama bruta, e com lama calcinada $q_e = 0,335 \text{ mmol/g}$, esses valores são elevados quando comparados com adsorventes do tipo argilominerais. Os modelos Langmuir com dois sítios e múltiplos espaços de adsorção foram os que melhor se ajustaram aos resultados experimentais de adsorção com monocomposto, porém não conseguiram prever as multicamadas existentes nas isotermas. Foi verificada uma diminuição na remoção de todos os BTX na condição de mistura binária. A ordem de remoção de BTX foi inversa e com maiores remoções de xileno ($q_e = 0,3406 \text{ mmol/g}$). O modelo de Langmuir se ajustou adequadamente aos resultados experimentais, nessa condição.

ABSTRACT

Many organic compounds derived from oil are found in groundwater from industrial processes or specially from leaks at fuel tanks in gas stations. Among these compounds are benzene, toluene and xylene (BTX), toxic and carcinogenic substances that are the most polluters compounds from gasoline. BTX removal processes must attend to legislation limits and thus the adsorption process is one of the most efficient methods. In this work it was used red mud, an aluminum industry waste, in the raw, calcined forms and chemically treated forms, as an alternative adsorbent, to remove the BTX from single and two-component aqueous solutions. The characterization of the red mud indicated that this material is macroporous, very heterogeneous and compound from an oxides mixture, mainly sodalite, hematite, goethite, gibbsite and quartz. The calcination caused changes in the adsorbent structure, increasing the superficial area and the macroporous quantities and size. The pH_{pzc} study showed that the natural red mud pH lets the surface negatively charged, attracting then the benzene rings and improving the adsorption. The kinetic adsorption showed a fast process that needs 2 h to achieve the equilibrium and a removal percentage of 85% for all compounds. In the single component equilibrium studies the adsorption order was benzene, toluene e xylene. The maximum adsorption capacities were $q_e = 0,332$ mmol/g on raw red mud (RM), and on calcined red mud (CRM), $q_e = 0,335$ mmol/g. DSL and MSAM models were the best fit to the experimental data in the single component adsorption, although they could not to predict the multiple layers existing in the isotherms. It was verified a decrease in the removal of all BTX in the two-component adsorption. There was a change in the BTX removal order and more removal of xylene ($q_e = 0,3406$ mmol/g). The Langmuir model showed good fit to the experimental data in this condition.

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
LISTA DE TABELAS	XXIII
NOMENCLATURA.....	XXV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1. CONTEXTUALIZAÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	2
CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. PETRÓLEO E HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO	3
2.2. PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO E PRODUTOS	4
2.3. CONTAMINAÇÃO DOS AQUÍFEROS POR VAZAMENTO DE GASOLINA.....	6
2.4. DERIVADOS DE PETRÓLEO - BTX.....	8
2.5. SOLUBILIDADE DOS BTX E EFEITO DO ETANOL NA GASOLINA.....	10
2.6. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE BTX	11
2.7. ADSORÇÃO	13
2.7.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	15
2.7.2. MODELOS DE EQUILÍBRIO	18
2.7.2.1. <i>Equilíbrio em Sistema com Monocomposto</i>	18
2.7.2.1.1. <i>Modelo de Langmuir</i>	19
2.7.2.1.2. <i>Modelo de Freundlich</i>	20
2.7.2.1.3. <i>Modelo de Sips</i>	21
2.7.2.1.4. <i>Modelo de Langmuir com dois sítios (DSL)</i>	21
2.7.2.1.5. <i>Modelo de múltiplos espaços (MSAM)</i>	22
2.7.2.2. <i>Equilíbrio Bicomposto</i>	23
2.7.3. TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO	24
2.7.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	25
2.7.4.1. <i>Modelo Pseudoprimeira ordem</i>	26
2.7.4.2. <i>Modelo Pseudossegunda ordem</i>	26
2.7.4.3. <i>Modelo Difusão Intrapartícula</i>	27
2.7.5. MATERIAIS ADSORVENTES.....	27
2.7.6. ADSORÇÃO DE BTX	28
2.7.7. PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO E FORMAÇÃO DAS LAMAS VERMELHAS	29
2.7.7.1. <i>Constituição da Lama Vermelha</i>	30
2.7.7.2. <i>Disposição e Estocagem</i>	31
2.7.7.3. <i>Aplicações da lama vermelha</i>	33
CAPÍTULO 3 - MATERIAS E MÉTODOS.....	35
3.1 MATERIAL	35

3.2 MÉTODOS.....	36
3.2.1.CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	36
3.2.1.1. Capacidade de hidratação	37
3.2.1.2. Afinidade aos derivados de petróleo	37
3.2.1.3. Determinação da área superficial específica e parâmetros de poros.....	38
3.2.1.4. Determinação do tipo, distribuição e tamanho de poros.	39
3.2.1.5. Morfologia e composição química	40
3.2.1.6. Determinação da perda de massa e de compostos orgânicos.....	40
3.2.1.7. Determinação da densidade.	41
3.2.1.8. Avaliação das fases cristalinas	41
3.2.1.9. Identificação de grupos funcionais na superfície.....	42
3.2.1.10. Medida do pH _{zpc} e da quantidade de grupos OH ativos na superfície da lama vermelha	42
3.2.2. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	44
3.2.3. MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO MÁSSICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NO AR	44
3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	45
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	49
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	49
4.1.1.CAPACIDADE DE HIDRATAÇÃO E EXPANSÃO.....	49
4.1.2.AFINIDADE AOS DERIVADOS DE PETRÓLEO	50
4.1.3.DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL, TIPO DE DISTRIBUIÇÃO E TAMANHOS DE POROS	51
4.1.4.AVALIAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS E TIPO DE POROS	52
4.1.5.MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA	54
4.1.6.MASSA ESPECÍFICA.....	57
4.1.7.COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	57
4.1.8.PERDA DE MASSA E ORGÂNICOS	58
4.1.9.GRUPOS FUNCIONAIS	60
4.1.10.MEDIDA DO PHZPC E DA QUANTIDADE DE GRUPOS OH ATIVOS NA SUPERFÍCIE DA LAMA VERMELHA.....	61
4.2. MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO MÁSSICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NO AR	65
4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	65
4.4. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	72
4.4.1. EQUILÍBRIO COM MONOCOMPOSTO	72
4.4.1.1. EQUILÍBRIO BENZENO	78
4.4.1.2. EQUILÍBRIO TOLUENO	83
4.4.1.3. EQUILÍBRIO XILENO	88

4.4.2. <i>EQUILÍBRIO COM MULTICOMPOSTOS</i>	96
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	103
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Esquema simplificado de refino de petróleo.	5
Quadro 2.1 - Principais derivados de petróleo e suas utilidades.	5
Figura 2.2 - Esquema de derramamento de gasolina no solo.	7
Quadro 2.2 - Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.....	15
Figura 2.3 - Tipos de isotermas de adsorção.	16
Figura 2.4 - Classificação das isotermas de adsorção.	17
Figura 2.5 - Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea: A- Patchwise e B- Randômico.	19
Figura 2.6 - Esquema simplificado do processo Bayer	31
Quadro 3.1 – Modificações realizadas na lama vermelha	36
Figura 3.1 - Curva esquemática de titulação.	43
Figura 3.2 – Célula de Stefan	45
Figura 4.1 – Avaliação da hidratação da LV sendo (A) LB e (B) LC.....	49
Figura 4.2 – Compatibilidade da lama vermelha aos derivados de petróleo.....	50
Figura 4.3 - Distribuição do diâmetro de poros da lama vermelha bruta e calcinada	51
Figura 4.4 - Distribuição dos tamanhos de poros para LB e LC.	53
Figura 4.5 - Micrografias com aumento 2000 e 7000 vezes; respectivamente para (A) LB e (B) LC.....	55
Figura 4.6 -Difratogramas EDX de (a) LB e (b) LC.	56
Figura 4.7- Difratogramas da lama (a) bruta e (b) calcinada.....	58
Figura 4.8 - Análise Termogravimétrica da LB e LC	59
Figura 4.9 - DSC para a Lama Bruta e Lama Calcinada.	60
Figura 4.10 - Espectro de FTIR da LB e LC.	61
Figura 4.11 – Curva de titulação potenciométrica da lama vermelha bruta.	62
Figura 4.12 – Curva de titulação potenciométrica da lama vermelha calcinada	62
Figura 4.13 – Densidade de carga superficial para (a) LB e (b) LC.....	64
Figura 4.14 – Cinética de remoção de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno, para LB e LC, $C_0 = 1,28 \text{ mmol/L}$	66
Figura 4.15 – Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para LB-benzeno, LB-tolueno e LB-Xileno.....	68
Figura 4.16 – Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para LC-benzeno, LC-tolueno e LC-Xileno.....	69

Figura 4.17 - Cinética de difusão intrapartícula para a adsorção dos compostos orgânicos para LB e LC.	71
Figura 4.18 – Isotermas de adsorção de benzeno em T= 15°C, T= 25°C e T= 35°C, para LB e LC..	73
Figura 4.19 – Isotermas de adsorção de benzeno em T= 15°C, T= 25°C e T= 35°C, para LB e LC..	74
Figura 4.20 – Isotermas de adsorção de xileno em T= 15°C, T= 25°C e T= 35°C, para LB e LC.	75
Figura 4.21 – Isotermas de adsorção de benzeno em T= 15°C, T= 25°C e T= 35°C, para LB em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.....	81
Figura 4.22 – Isotermas de adsorção de benzeno em (a) T= 15°C, (b) T= 25°C e (c) T= 35°C, para LC, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.	82
Figura 4.23 – Isotermas de adsorção de tolueno em T= 15°C, T= 25°C e T= 35°C, para LB, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.....	86
Figura 4.24 – Isotermas de adsorção de tolueno em T= 15°C, T= 25°C e T= 35°C, para LC, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.....	87
Figura 4.25 – Isotermas de adsorção de xileno em T= 15°C, T= 25°C e T= 35°C, para LB, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.....	92
Figura 4.26 – Isotermas de adsorção bisoluto e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno em LB.	93
Figura 4.27 – Isotermas de adsorção bisoluto e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno em LC.	97
Figura 4.28 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicomposto para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno e tolueno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno.	100
Figura 4.29 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção monocomposto e bicomposto para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-xileno e xileno monocomposto e na mistura benzeno-xileno.	101
Figura 4.30 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção monocomposto e bicomposto para tolueno monocomposto e na mistura tolueno-xileno e xileno monocomposto e na mistura tolueno- xileno.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas dos principais constituintes da gasolina.....	6
Tabela 2.2 - Níveis legais dos compostos BTX	10
Tabela 3.1 – Faixas de valores para o teste de expansão.....	37
Tabela 3.2 – Composição das soluções para os sistemas binários de adsorção de BTX.....	48
Tabela 4.1 - Área superficial pelo método de BET e EGME.	52
Tabela 4.2 - Resultados obtidos pela porosimetria ao mercúrio.....	52
Tabela 4.3 – Percentual de elementos na LB e LC obtidos por EDX	57
Tabela 4.4 - Quantidade total de grupos –OH ativos na superfície lama vermelha.	63
Tabela 4.5 - Valores de pH _{zpc} das lamas vermelhas	63
Tabela 4.6 – Coeficiente de difusão mássica no ar pelo método de Stefan.....	65
Tabela 4.7 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de benzeno.	67
Tabela 4.8 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de tolueno.	67
Tabela 4.9 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de xileno	67
Tabela 4.10 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de difusão intrapartícula.	72
Tabela 4.11 – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles <i>et al.</i> (1974a).	72
Tabela 4.12 - Parâmetros dos modelos LB- benzeno.	79
Tabela 4.13 - Parâmetros dos modelos para LC- benzeno.	80
Tabela 4.14 - Parâmetros dos modelos para LB- Tolueno.	84
Tabela 4.15 - Parâmetros dos modelos para LC- Tolueno.	85
Tabela 4.16 - Parâmetros dos modelos para LB- xileno.....	90
Tabela 4.17 - Parâmetros dos modelos para LC- xileno.....	91
Tabela 4.18 – Ordem da preferência do BTX na adsorção pela lama vermelha.	94
Tabela 4.19 – Adsorção de BTX utilizando adsorventes diferentes.....	95
Tabela 4.20 – Dados termodinâmicos para remoção de BTX em LV.....	96
Tabela 4.21 – Parâmetros dos modelos de adsorção bicomponente, em LB.	98
Tabela 4.22 – Frações e concentrações utilizadas nos ensaios bicomponente em LB, para C _{total} = 1,7 mmol/L.	99

NOMENCLATURA

A	área superficial em suspensão [$\text{cm}^2\text{dm}^{-3}$]
a_1	constantes da isoterma de Freundlich no sistema com bicomposto, para o composto 1 [L/mmol]
a_2	constantes da isoterma de Freundlich no sistema com bicomposto, para o composto 2 [L/mmol]
A_{LV}	área superficial total da lama vermelha [m^2]
b	constante de Langmuir [L/mmol]
b_1	constantes da isoterma de Freundlich no sistema com bicomposto, para o composto 1
b_2	constantes da isoterma de Freundlich no sistema com bicomposto, para o composto 2
b_s	constante da isoterma de Sips [L/mmol]
$C(t)$	concentração no instante t, em minutos, do composto orgânico [mmol L^{-1}]
C_0	concentração inicial composto orgânico [mmol L^{-1}]
Ca	concentração do ácido adicionado na titulação potenciométrica [mol/dm^3]
C_{Ae}	concentração de equilíbrio do composto no adsorvente (mmol/L)
Cb	concentração da base adicionado na titulação potenciométrica [mol/dm^3]
C_e	concentração do composto em equilíbrio na fase líquida [mmol/L]
C_i	concentração inicial do composto em solução [mmol/L]
D	diâmetro dos poros (nm)
D_{ab}	coeficiente de difusão [cm^2/s]
DMR	desvio médio relativo (%)
F	constante de Faraday [Coulomb/mol]
i	número de componentes para sistema bicomposto do modelo Langmuir
k_1	constante cinetica de primeira ordem [min^{-1}]
K_1	constante do modelo DSL que expressam a interação entre o soluto e o tipo do sítio 1 [L/mmol]
K_{1*}	constante que expressa a interação entre adsorbato e adsorvente na região I do modelo MSAM
K_2	constante do modelo DSL que expressam a interação entre o soluto e o tipo do sítio 2 [L/mmol]
k_2	constante cinetica de segunda ordem [$\text{g}/\text{mmol}.\text{min}$]
K_{2*}	constante que expressa a interação entre adsorbato e adsorvente na região II do modelo MSAM
K_c	constante de equilíbrio termodinâmico
K_F	constante da isoterma de Freundlich [L/mmol]
ki	constante de difusao [$(\text{mmol}/\text{g} \cdot (\text{min})^{1/2})$]
K_L	constante de equilíbrio de Langmuir

LB	lama vermelha bruta
LC	lama vermelha calcinada
LQ	lama vermelha quimicamente tratada
LV	lama vermelha
m	massa de lama vermelha [g]
MA	massa molar do composto [mol]
m_{LV}	massa de lama vermelha utilizada [kg]
n	constante da isoterma de Freundlich relacionada à intensidade de adsorcao
n	número de pontos utilizados
N_{Si-OH}^1	quantidade total de grupos –OH ativos na superfície da lama vermelha [mol/kg]
N_{Si-OH}^2	quantidade total de grupos –OH ativos na superfície da lama vermelha [mol/m ²]
n_s	constante da isoterma de Sips relacionada à intensidade de adsorcao
p	pressão externa (psia)
P	pressão do sistema [mmHg]
P^{vap}	pressão de vapor média [mmHg]
q	concentração do composto orgânico adsorvido [mmol g ⁻¹] máxima capacidade de cobertura da monocamada para o modelo de Langmuir
q_o	[mmol/g]
q_{1m}	capacidade máxima de adsorção do sítio tipo 1 do modelo DSL [mmol/g]
q_{2m}	capacidade máxima de adsorção do sítio tipo 2 do modelo DSL [mmol/g]
q_e	quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio [mmol /g]
q_{eq}^e	quantidade adsorvida no equilíbrio experimental [mmol/g]
q_{eq}^{cal}	quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo [mmol/g]
q_i^e	quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo, para cada ponto i da curva [mmol/g]
q_i^{cal}	quantidade experimental adsorvida no equilíbrio, para cada ponto i da curva [mmol/g]
q_m	quantidade adsorvida na região total pelo modelo MSAM [mmol/g],
q_{ml}	quantidade adsorvida na região I pelo modelo MSAM [mmol/g], quantidade máxima adsorvida por unidade de massa do adsorvente do modelo
q_{max}	Langmuir multicomposto [mmol/ L]
q_s	máxima capacidade de cobertura da monocamada para o modelo de Sips [mmol/g]
R	constante dos gases [J/mol.K]
R_L	fator de separação de Langmuir
SSA	área superficial específica em m ² /g
T	temperatura
V	volume de solução [L]
Wa	massa de EGME retida pela amostra [g]

W_s	massa da amostra [g]
γ	tensão superficial do mercúrio líquido (dyna/cm)
ΔG	Energia de Gibbs [kJ/mol]
ΔH^0	Entalpia [kJ/mol]
Δn_{II}	quantidade de mols de HCl consumido na Zona II
ΔS^0	Entropia [J/mol.K]
θ	ângulo de difracao [graus]
λ	comprimento de onda dos raios-X [nm]
ρ	densidade do líquido [g/cm ³]
σ	carga superficial [Coulomb/cm ²]
$\%Rem$	porcentagem de remocao

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Bilhões de metros cúbicos de água contendo compostos orgânicos e oleosos são gerados e descartados diariamente no mundo, oriundos de muitos processos industriais inclusive na produção de petróleo e refino de óleo (Tiburtius *et al.*, 2005). Além dessas fontes, pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição, favorecidos pelo envelhecimento dos tanques de estocagem, promovem a contaminação de solos e águas por compostos orgânicos.

Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - BTEX) são poluentes cada vez mais frequentes das águas subterrâneas o que vem gerando sérios problemas ambientais aos seres vivos, em particular ao homem devido ao grau de periculosidade. Devido a crescente necessidade de se atingir valores compatíveis com a legislação, vários métodos de tratamento têm sido utilizados, como o tratamento *in situ* de contaminantes que usa barreira reativa permeável (BRP) no caminho da pluma de contaminação.

O aumento do descarte de poluentes orgânicos na água, especialmente os orgânicos voláteis como os BTX, tem provocado a busca de tecnologias eficientes e de baixo custo para removê-los. Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta-se como uma alternativa viável na remoção de óleo contido em águas residuais.

Diversos estudos têm mostrado que a seletividade e a eficiência de remoção de poluentes como metais pesados, corantes e óleos de efluentes por processo de adsorção são fortemente dependentes das propriedades físicas e composição química dos adsorventes (BERTAGNOLLI, 2010; FIORENTIN *et al.*, 2010; GAÑÁN-GÓMEZ *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2006). A necessidade de adsorventes de baixo custo e fácil disponibilidade faz com que muitas pesquisas venham sendo realizadas para avaliar a utilização de resíduos industriais como adsorventes. A lama vermelha (LV), que se constitui em sólido descartado na produção de alumina pelo processo Bayer é considerada um passivo ambiental na indústria do alumínio, com possibilidade de aplicações na adsorção de compostos orgânicos voláteis.

Devido ao alto potencial de adsorção da LV, ela pode ser usada na área de remediação ambiental para a remoção de contaminantes e pode ser utilizada como barreira reativa permeável em solos contaminados com metais e organoclorados (BAKER *et al.*, 1998; KOMNITSAS *et al.*, 2004; LAPOINTE *et al.*, 2006; MUNRO *et al.*, 2004; VARNAVAS *et al.*, 2005a; VARNAVAS; *et al.*, 2005b). Contudo, ainda são necessários estudos sobre os mecanismos envolvidos e o conhecimento mais aprofundado das propriedades do material e afinidade com os diferentes constituintes poluentes, como os BTX. Neste trabalho foi avaliada a utilização da LV para a remoção de hidrocarbonetos presentes em combustíveis de petróleo.

2. OBJETIVOS

Avaliar o potencial da Lama Vermelha (LV), que se constitui em resíduo primário gerado pela indústria do alumínio, como meio de contenção a ser aplicado nas barreiras permeáveis (BP) para redução da concentração dos BTX. Para isso foram avaliadas as propriedades e os mecanismos físico-químicos que ocorrem entre os BTX e a LV, nas formas brutas e tratadas, durante o processo de adsorção em banho finito.

O desenvolvimento da pesquisa envolveu as seguintes etapas:

- Preparação e caracterização da lama vermelha;
- Modificação química e térmica do adsorvente;
- Caracterização do adsorvente modificado;
- Ensaios preliminares de hidratação, expansão e compatibilidade entre a lama vermelha (bruta e modificada) e os compostos BTX;
- Estudo de adsorção de BTX em solução em sistema de banho finito na condição com mono e bicomposto.

Avaliação do ajuste dos modelos cinéticos e de equilíbrio aos resultados experimentais

CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico na temática relativa à remoção de compostos orgânicos voláteis em soluções aquosas, especialmente Benzeno, Tolueno e Xileno, com ênfase nos aspectos fundamentais envolvidos no processo de adsorção. Em seguida uma revisão dos adsorventes mais utilizados na literatura e uma descrição sobre lama vermelha é apresentada. Encerra-se o capítulo apresentando os trabalhos recentes de adsorção de BTX utilizando adsorventes variados.

2.1. Petróleo e hidrocarbonetos de petróleo

Petróleo, conforme a literatura é todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado. As propriedades físico-químicas do petróleo são determinadas pela composição total e características de cada constituinte, podendo variar entre os diferentes reservatórios do mundo, desde petróleos muito leves até petróleos ultrapesados (ANP, 2012). O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos contendo: enxofre, nitrogênio e oxigênio, e que é encontrado em formações geológicas sob a superfície terrestre (MACÍAS, 2010; PEDROZO, 2002). A teoria mais aceita sobre o processo de formação do petróleo sugere que este se forma a partir da decomposição de plantas e animais marinhos acumulados nos leitos de lagos, mares e oceanos e que sofreram uma transformação química por meio de calor e pressão sob a superfície da terra.

Os hidrocarbonetos do petróleo são compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio, dispostos em moléculas sob diferentes configurações estruturais, podendo ser classificados como compostos saturados ou parafinas, compostos insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos são caracterizados dependendo da quantidade de estruturas cíclicas que possuem e podem ser classificados de duas formas:

- Hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (HMAs) – possuem uma única estrutura cíclica insaturada. Os HMAs mais importantes no petróleo incluem o benzeno, tolueno e xileno, comumente denominados BTX. Esses compostos devido à sua capacidade de se solubilizar na água, se tornam um problema que leva ao interesse no tratamento de efluentes aquosos na indústria petroquímica, apresentam elevada toxicidade, e presentes nos efluentes aquosos, constituem um risco para a preservação do meio ambiente.

- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) – possuem mais de uma estrutura cíclica insaturada.

2.2. Processamento do Petróleo e Produtos

O refino do petróleo consiste na separação em frações de composição e propriedades físico-químicas determinadas, do óleo cru, garantindo o seu pleno potencial energético e transformando-os em produtos comercializáveis de grande utilidade. No refinamento se determina o tipo de petróleo a ser processado na planta, além de definir e limitar o tipo e a quantidade de derivados produzidos em uma refinaria. Com isso, não há duas refinarias iguais no mundo, mesmo que tenham sido construídas na mesma época e com a mesma tecnologia (LUZ, 2009). Em geral, o refino do petróleo cru, produz três tipos básicos de produtos provenientes do processo de separação por destilação de acordo com seus pontos de ebulição: leves, médios e pesados. No Quadro 2.1 são mostrados os principais produtos do processamento do petróleo e suas utilidades, e na Figura 2.1 é apresentado um esquema básico de refino de petróleo.

O interesse deste trabalho é voltado para os compostos presentes na gasolina, em particular o benzeno, tolueno e xileno (BTX). A gasolina é uma mistura complexa de vários constituintes líquidos e voláteis derivados do petróleo. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são formados por moléculas de cadeia carbônica variando entre 4 e 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição variando de 30 a 225 °C. Os compostos aromáticos (BTX e alquibenzenos) compõem cerca de 10% a 59% da gasolina (massa/massa), enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) compreendem 41% a 62%. A gasolina brasileira também apresenta algumas substâncias, em menor concentração, como enxofre, nitrogênio e metais (CÔCCO *et al.*, 2005).

Os compostos do grupo BTX são os componentes mais solúveis, móveis e degradáveis da fração da gasolina no sistema solo-água. As características físico-químicas destes componentes, segundo Day *et al.* (2001) estão apresentados na Tabela 2.1.

Quadro 2.1 - Principais derivados de petróleo e suas utilidades.

	PRODUTO	UTILIDADE
Combustíveis	Gasolina	Combustível automotivo
	Óleo Diesel	Combustível automotivo
	Óleo Combustível	Indústria Naval
	Gás Liquefeito de Petróleo	Cocção
	Querosene de Avião	Combustível aeronáutico
Insumos Petroquímicos	Parafina	Velas; Indústria alimentícia
	Nafta	Matéria prima Petroquímica
Outros usos	Óleos Lubrificantes	Lubrificação de motores
	Asfaltos	Pavimentação

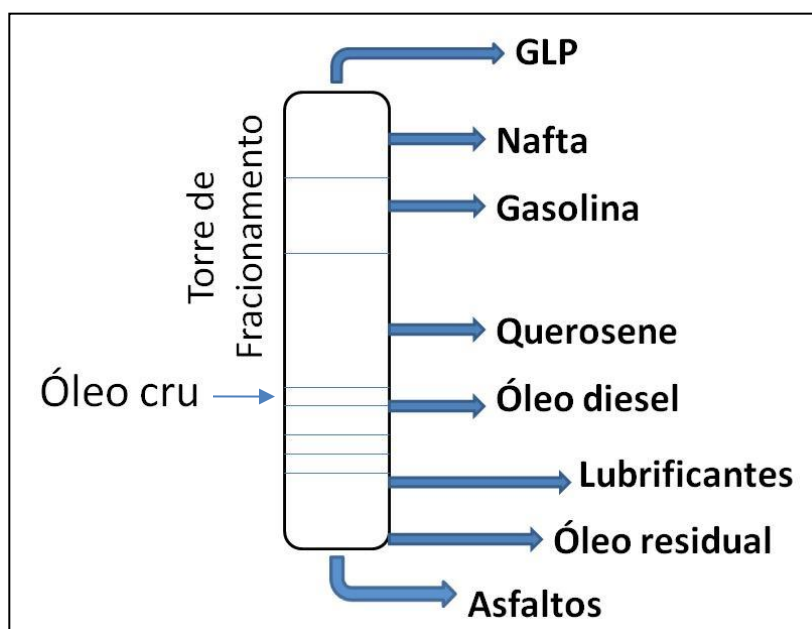


Figura 2.1 - Esquema simplificado de refino de petróleo.

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas dos principais constituintes da gasolina.

Propriedade	Unidade	Benzeno	Tolueno	Xileno	Etanol
Vol % em gasolina	Vol %	1	5	8	24
Massa Molar	g/mol	76	92	106	46
Densidade	Adimensional	0,88	0,87	0,87	0,79
Pressão de Vapor (25 °C)	mmHg	95	28	8	50
Constante de Henry	(atm. L. mol ⁻¹ /RT)	0,22	0,24	0,00024	0,00011
solubilidade em água (puro)	mg/L	1780	535	146	Totalmente miscível
Solubilidade em água (gasolina)	mg/L	18	27	12	Totalmente miscível
limite para odor	ppm	1,5-4,7	8	0,08-3,7	49
limite para gosto	ppm	0,5-0,45	0,04-0,1	0,53-1,8	ND
Taxa de Biodegradação	% / dia	0,1-1,0	0,1-1,0	0,1-1,0	0,3

Fonte: Adaptado de Day *et al.* (2001)

2.3. Contaminação dos aquíferos por vazamento de gasolina

A preocupação com os vazamentos de combustível e suas consequências vem sendo fortemente evidenciada desde o início da década de 1980 por meio principalmente do trabalho efetuado pela Agência Ambiental Norte Americana USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) que subsidiou diversas normas e procedimentos editados pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e pela API (*American Petroleum Institute*), os quais geraram o “oil pollution act (OPA, 1990)”- conjunto de normas e leis contidas na constituição norte americana, que visam, entre outros fatores, minimizar os possíveis impactos negativos ao meio ambiente.

Após o derramamento no solo, a gasolina tende a escoar verticalmente, infiltrando-se na zona não saturada até atingir a zona saturada, como mostrado na Figura 2.2. Durante esse percurso, que é controlado basicamente pelos processos de advecção (o transporte do fluido em função do gradiente) e difusão (movimento de uma substância de uma área com alta concentração para uma com baixa concentração), os diversos componentes da gasolina particionam-se para as fases sólidas, líquida e gasosa e podem estar sujeitos à biodegradação (BAEHR e CORAPCIOGLU, 1987; CORAPCIOGLU e BAEHR, 1987).

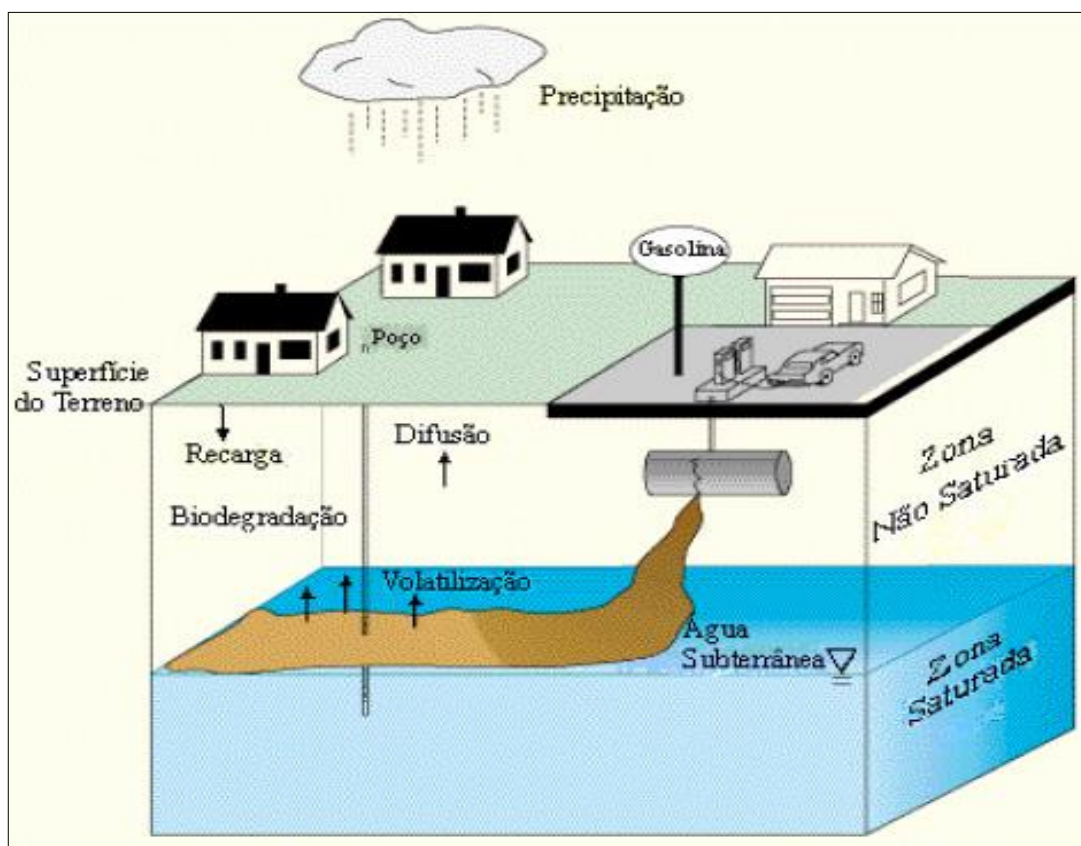


Figura 2.2 - Esquema de derramamento de gasolina no solo. Fonte: Day *et al.* (2001)

Uma fração da gasolina volatiliza-se e é transferida à atmosfera; outra é retida nos espaços vazios dos poros na zona não saturada, por forças capilares, como uma saturação residual; uma terceira fração fica aderida a matéria orgânica existente no meio ou na superfície dos minerais; e outra migra o suficiente para chegar à água subterrânea, tornando-se uma ameaça em potencial para a saúde pública (FERREIRA, 2000). A pluma é a emissão contínua de poluentes

(combustíveis) a partir de uma fonte pontual como de um tanque enterrado e que tem uma expansão previsível (EPA, 1996).

2.4. Derivados de petróleo - BTX

A sigla BTX designa as substâncias benzeno, tolueno e xilenos (orto, meta e para). Esses são hidrocarbonetos aromáticos, considerados produtos não aquosos menos densos do que a água e são utilizados em detergentes, solventes, gasolina, solventes adesivos em plásticos, combustíveis de aviação com alta octanagem, thinner, entre outros. Como matérias-primas são utilizadas na síntese de vários compostos como o estireno e o fenol, além de pesticidas, plásticos, fibras sintéticas e surfactantes. Esses compostos são os principais contaminantes em toxicidade, presentes em combustíveis, em especial, a gasolina (CHEREMISINOFF, 1979; HUDAK e UNGVARY, 1978).

• **Benzeno**– O benzeno é um líquido incolor, com odor característico e altamente volátil. Sendo muito lipossolúvel, ele é rapidamente absorvido pela via respiratória quando inalado, devido a sua grande afinidade por gorduras, como o sistema nervoso central e a medula óssea, tendo valor estimado da dosagem mínima letal de $194 \text{ mg.kg}^{-1}\text{segundo}$ Stokstad (2004). O benzeno na forma líquida pode ser absorvido pela pele, provocando efeitos irritantes como dermatite de contato, eritemia (áreas vermelhas) e bolhas, por causa de sua propriedade desengordurante. O contato com os olhos provoca a sensação de queimação, com lesão das células epiteliais. A ingestão de benzeno provoca sensação de queimação na mucosa oral, na faringe e no esôfago, tosse e dor.

As indústrias de tintas, de cola e de soldagem são aquelas aonde há maior uso do benzeno, além disso, ele é matéria-prima básica na produção de muitos compostos orgânicos importantes como fenol, anilina, trinitrotolueno e plásticos, além da gasolina.

• **Tolueno** - Conhecido também como metilbenzeno, o tolueno é um líquido incolor com um odor característico que ficou popularmente conhecido no Brasil como “cola de sapateiro”,

apesar de estar presente em outros tipos de colas. Devido à sua alta pureza, excelente poder de solvência e volatilidade moderada, é amplamente utilizado como solvente ativo e diluente para grande número de resinas na fabricação de esmaltes sintéticos e tintas. Além disso, também é utilizado como matéria-prima na fabricação de explosivos e para a produção de secantes, aditivos, desinfetantes, ácido benzóico, entre outros (SIGMA ALDRICH, 2012).

O tolueno pode afetar o sistema nervoso. É facilmente absorvido pelos pulmões (40 a 60% do inalado). Níveis baixos ou moderados podem produzir cansaço, confusão mental, debilidade, perda da memória, náusea, perda do apetite e perda da visão e audição. Estes sintomas geralmente desaparecem quando a exposição termina. Inalar níveis altos de tolueno por um período pode produzir sonolência e até mesmo perda de consciência.

• **Xileno** – Também conhecido como xilol, dimetilbenzeno e metil tolueno é um líquido incolor de odor característico, nocivo e inflamável, e a sua solução comercial resulta de uma mistura de três isômeros e etilbenzeno. Quimicamente trata-se de um composto orgânico volátil que pode provocar tosse, tonturas, dores de cabeça, dificuldades respiratórias, além de ser um depressor do sistema nervoso central (SILVA, 2004; CROUTE *et al.*, 2002). Além da gasolina os xilenos são muito utilizados nas indústrias de tintas, adesivos, corantes, produção de ácido benzóico e para análises patológicas e histopatológicas em hospitais e laboratórios (JUNQUEIRA e CARNEIRO, 2004).

Os valores legais e a forma de manipulação destes compostos são regulamentados em nível Federal pela Portaria 3214, NR 15, anexo 11/ 1978 e 13-A/1995 e recomendados pela CONAMA nº 396/2008, para água potável, conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Níveis legais dos compostos BTX

Substância	Concentração limite Portaria 3214	Concentração limite CONAMA Portaria nº 396/2008
Benzeno*	(1 mg/L ou 319 mg/m ³) (2,5 mg/L ou 8 mg/m ³)	5 µg/L
Tolueno	78 mg/L ou 290 mg/m ³	215 µg/L
Xileno	78 mg/L ou 340 mg/m ³	300 µg/L

* Em função das atividades, de acordo com ANEXO 13A da NR 15 e portaria nº 3.214/1978.

2.5. Solubilidade dos BTX e efeito do etanol na gasolina.

Dos grupos de hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina, os mais perigosos e danosos ao meio ambiente e à saúde são os compostos BTX. Eles são compostos que possuem de 6 a 8 carbonos em uma estrutura de anel. Os átomos de carbono que estão presentes no anel possuem uma estrutura insaturada.

A polaridade das moléculas é um fator determinante para a solubilidade dos hidrocarbonetos. Geralmente, quanto maior é a polaridade, maior a solubilidade na água e o ponto de ebulição do composto. Segundo Corseuil *et al.* (1997), a solubilidade efetiva em água desses compostos orgânicos presentes em um combustível ou em uma mistura de líquidos de fase não aquosa (NAPL) pode ser estimada conhecendo-se a solubilidade do composto puro e sua fração no combustível. Esta solubilidade poderá aumentar se a este combustível forem misturados compostos oxigenados, tais como álcoois e éteres.

As gasolinas brasileiras podem ser classificadas em tipo A e C. A do tipo A é pura, derivada diretamente da refinaria. A do tipo C é gerada da gasolina pura com adição de 24% ± 1 de etanol (% v/v). Como a gasolina comercializada no Brasil apresenta esta peculiaridade, as interações entre o etanol e os compostos BTX podem causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma de contaminante do que aquele observado em outros países em que a gasolina não contém etanol.

Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, e xileno em sistemas subsuperficiais em presença de etanol são segundo Niven (2005) e Corseuil *et al.* (1997):

- **Características elétricas** - Enquanto a gasolina pura é um isolante elétrico, a gasolina enriquecida em etanol apresenta propriedade de condutor elétrico.
- **Cossolvência** - Os BTX são miscíveis nos álcoois primários, como o etanol, que são altamente solúveis em água. Quando a mistura gasolina-etanol entra em contato com a água, o etanol passa para a fase aquosa aumentando a solubilidade dos BTX. Esse fenômeno denomina-se cossolvência e se caracteriza pela capacidade de um determinado solvente em aumentar a solubilidade de um soluto em outro solvente. Corseuil *et al.* (1997) mostraram que com 10% de etanol, a solubilidade dos solutos excederam a solubilidade em água pura por um fator de 1,2; 1,4 e 1,5 para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

2.6. Processos de remoção de BTX

A remoção de compostos orgânicos BTX é de grande interesse governamental e industrial para a manutenção da qualidade das águas e do ar. Existem diversos processos que são utilizados para a remoção desses compostos da natureza, tais como:

- **Remoção de fase livre de hidrocarbonetos leves**: Consiste no bombeamento direto e a separação dos líquidos. Não é um processo efetivo para remediação das águas subterrâneas, uma vez que uma grande porcentagem dos hidrocarbonetos permanece adsorvida ao solo, atuando como uma fonte contínua de contaminação em fase dissolvida (NOBRE e NOBRE, 2003).
- **Biodegradabilidade**: utilização de microorganismos, especialmente bactérias, que se utilizam dos hidrocarbonetos para o desenvolvimento de seus processos vitais (TIBURTIUS, 2008). Esta técnica pode apresentar um custo elevado, considerando que se faz necessário o cultivo das cepas bacterianas, além do que depende do tipo de solo a ser utilizado.
- **Atenuação natural**: Processos que permitem reduzir a concentração dos contaminantes a níveis aceitáveis de maneira natural. Fatores que podem limitar a aplicabilidade e eficiência do processo são: os dados coletados para se determinar os parâmetros do modelo requerem modeladores de alta experiência técnica; a atenuação natural deve ser utilizada em áreas onde não

ocorram impactos para receptores; os contaminantes podem migrar antes de serem degradados (MINDRISZ, 2006). A atenuação pode ser efetuada por diluição ou dispersão natural.

- Air Sparging: é uma tecnologia *in-situ*, que introduz ar no aquífero contaminado para produzir borbulhamento na água criando uma aeração que remove os contaminantes por volatilização. São fatores limitantes do processo: a profundidade da contaminação e do nível d'água local, injeção de ar projetada para condições específicas, uniformidade do fluxo de ar através da zona não saturada. Limitado a sítios com média ou alta condutividade hidráulica (TIBURTIUS, 2008).

- Extração Multi-fase (MPE): O Sistema de Extração Multifase combina as técnicas de bioventilação e remoção de massa a vácuo, possibilitando a extração da fase livre, fase vapor, fase dissolvida na matriz do solo e estimulando o processo de biodegradação natural na zona não saturada (NOBRE e NOBRE, 2003; FURTADO, 2005).

- Pump-and-treat (bombeamento e tratamento): O processo consiste na extração de águas contaminadas do subsolo e tratamento *ex situ* de efluentes para satisfazer critérios ambientais pré-estabelecidos. É um dos métodos mais comuns no tratamento de aquíferos contaminados. Porém esse método não é suficiente para a reabilitação dos sítios de forma rápida e a custos aceitáveis (NOBRE e NOBRE, 2003).

- Processos Oxidativos Avançados (POA): São definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido a alta reatividade destes radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. Os POA mediados por luz não são adequados para tratar misturas de substâncias com elevado coeficiente de absorção ou com altos teores de sólidos em suspensão, pois a eficiência quântica diminui por perda de luz, dispersão ou absorção competitiva (TIBURTIUS *et al.*, 2005).

- Adsorção: A adsorção é utilizada industrialmente devido ao elevado grau de remoção de certos componentes, por meio de uma transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1980). As grandes vantagens na utilização deste método são a

capacidade de recuperar o poluente para reuso ou venda; a capacidade de operação numa ampla faixa de concentração de poluente; a eficiência de recuperação que pode exceder 98% e o longo tempo de vida útil do adsorvente (TROVÃO, 2006).

Neste trabalho a adsorção será o processo avaliado na remoção dos compostos BTX.

2.7. Adsorção

A adsorção é uma operação que envolve o contato de uma fase fluida livre (gasosa ou líquida) com uma fase rígida e permanente, que tem a propriedade de reter seletivamente uma, ou mais de uma, das espécies contidas inicialmente no fluido (PERRY e CHILTON, 1986).

A adsorção difere dos processos mais usuais de remoção pelo grau de homogeneidade, no equilíbrio, que existe na fase para a qual as moléculas são transferidas. Nessas, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos da estrutura sólida, enquanto na absorção as moléculas estão uniformemente misturadas até a escala molecular (COULSON e RICHARDSON, 1982).

Com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. A adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitas situações (RUTHVEN, 1984).

Exemplos mais comuns desses processos são os de purificação, nos quais geralmente utiliza-se uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou ainda remover impurezas de uma corrente líquida, como por exemplo, de um efluente industrial. Os parâmetros primários que fazem da adsorção um processo de purificação, são: (1) a possibilidade de preparação de adsorventes com altas áreas superficiais por unidade de massa e (2) a existência de áreas superficiais seletivas, com relação às substâncias adsorvidas da corrente de alimentação. A área superficial depende da estrutura do adsorvente. A seletividade depende da natureza da superfície do adsorvente e do poder de interação com as moléculas adsorvidas (LONG, 1995).

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

Adsorção física (fisissorção) ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida (FOUST *et al.*, 1982). Nesse caso, o fenômeno de atração ocorre devido às forças de van der Waals. No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas às forças de equilíbrio. Em função dessas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem reter moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato (RAMALHO, 1983). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada.

Na adsorção química (quimissorção) as ligações químicas que se formam entre o adsorvente e o adsorbato envolvem o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. A adsorção é, em geral, irreversível e difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982). O Quadro 2.2 apresenta as principais diferenças entre adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção).

A adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorbato e as condições da adsorção. As características dos adsorventes incluem: área superficial, distribuição do tamanho dos poros, teor de cinzas, massa específica, grupos funcionais presentes na superfície. A natureza do adsorbato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade das espécies, acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem a temperatura, polaridade do solvente (quando aplicável), velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas, concentração inicial, pH e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

Quadro 2.2 - Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química (RUTHVEN, 1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção entre 2 e 6 kcal/mol	Calor de adsorção entre 10 e 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação multicamada	Formação monocamada
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

2.7.1. Isotermas de adsorção

No estudo de um processo de adsorção é necessário conhecer os dados de equilíbrio. Estes dados são obtidos na forma de isotermas de adsorção e especificam o equilíbrio de adsorção e os seus fundamentos. A forma das isotermas se constitui em uma importante ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente.

As isotermas podem ser representadas por modelos que relacionam diretamente a massa de adsorbato adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida a temperatura constante.

Em 1945, BRUNAUER classificou as isotermas de equilíbrio para adsorção de vapor em cinco formas principais, como mostra a Figura 2.3, as quais foram incorporadas em uma classificação mais prática pela IUPAC em 1985 (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

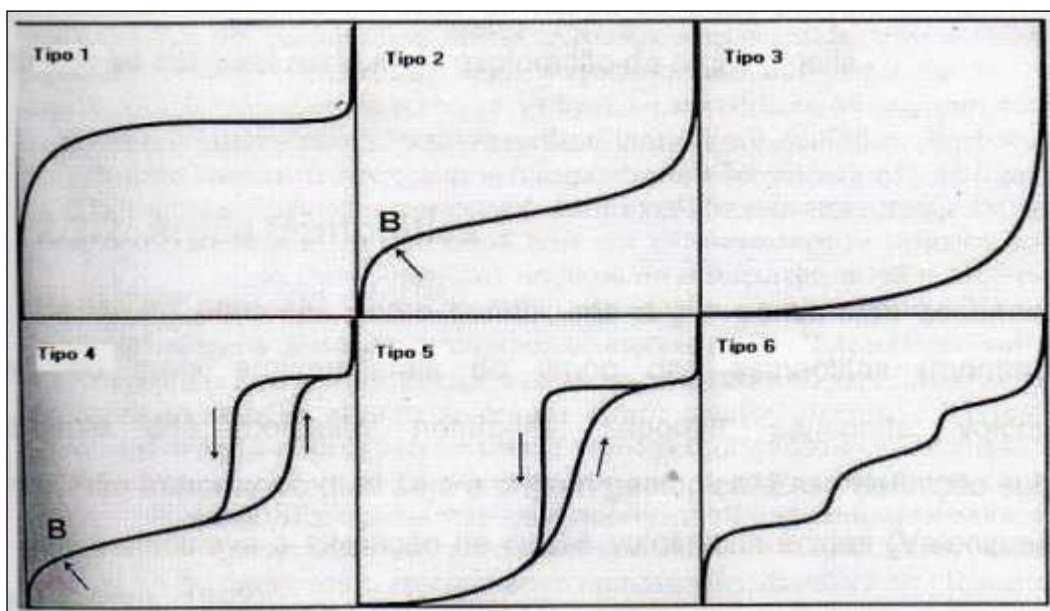


Figura 2.3 - Tipos de isothermas de adsorção. Fonte: (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

A isoterma do tipo I é classificada como do tipo Langmuir e indica a presença de microporos. A isoterma do tipo II é caracterizada pela teoria de adsorção em multicamada (BET) sugerindo a presença de superfícies não porosas ou macroporosas. A inflexão na curva ocorre quando a primeira camada superficial é completada.

A isoterma do tipo III origina-se de superfícies não porosas ou macroporosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorvente, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. À medida que o processo ocorre, adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente (ROUQUEROL *et al.*, 1999). Embora a isoterma do tipo II e a do tipo III tenham sido observadas para sólidos não porosos, esta última é uma forma relativamente rara. Ambas indicam a formação de múltiplas camadas.

As isothermas do tipo IV e V são encontradas em sistemas com sólidos porosos (HINES e MADDOX, 1985). A isoterma do tipo IV fornece informações sobre a estrutura dos mesoporos por meio da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. Estas isothermas são características da adsorção, cujas interações entre o adsorvente e o adsorbato são fracas (ROUQUEROL *et al.*, 1999; RUTHVEN, 1984).

Outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção que vem sendo utilizada é a de Giles; D'silva e Easton (1974). As isotermas de Giles *et al.* são mostradas na Figura 2.4.

As isotermas (Figura 2.4) são divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente – adsorvente. Isotermas do tipo L (Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade de sítios ativos. Enquanto o tipo H (*High Affinity*) aparece quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e rapidamente o equilíbrio é alcançado. Isotermas do tipo C (*constant partition*) possuem um início linear, indicando que o número de sítios ativos é constante, o subgrupo 2 dessa classe indica a saturação da superfície, em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas adsorvidas. Nos subgrupos 3 e 4, das classes S, L e H, há a indicação da formação de múltiplas camadas do adsorbato e, por fim o subgrupo *max* apresenta um máximo em concentrações altas, se constitui em um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato, as interações adsorbato-adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato-adsorvente.

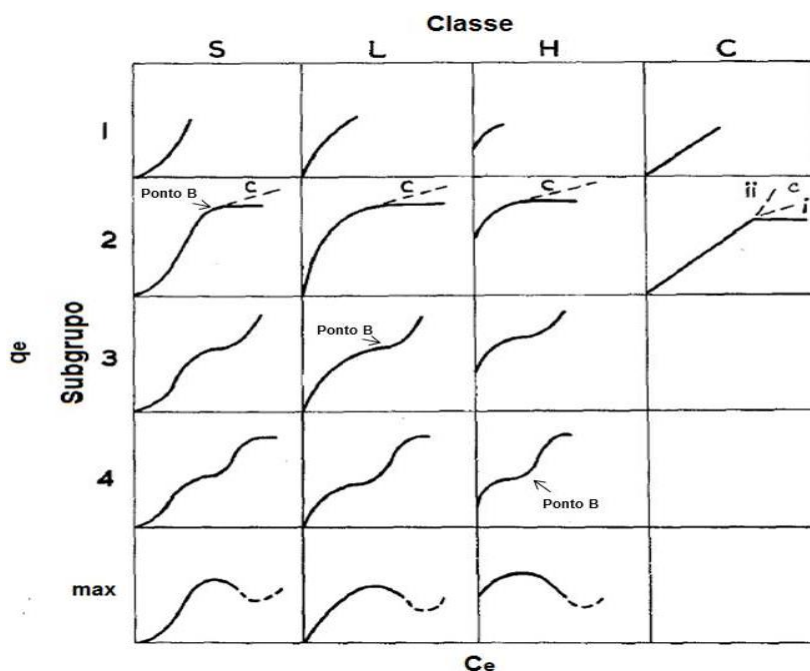


Figura 2.4 - Classificação das isotermas de adsorção. (Adaptado de Giles *et al.* (1974)).

2.7.2. Modelos de equilíbrio

2.7.2.1. Equilíbrio em Sistema com Monocomposto

Utilizando a igualdade de potenciais químicos de um componente, ao assumir que há equilíbrio termodinâmico entre fases, à temperatura e pressão constantes, pode-se derivar isotermas de adsorção que dependem de modelos matemáticos tanto mais complexos quanto mais heterogêneas forem as superfícies sólidas (DABROWSKI, 2001). Um modelo termodinâmico de isoterma de adsorção pode ser classificado de várias maneiras, considerando os efeitos de competição existentes entre as substâncias pelos sítios de adsorção ou o que diz respeito à natureza do sólido: homogênea ou heterogênea (SEVERO JÚNIOR, 2011; BRANDÃO, 2006; ROMANIELO, 1999). Modelos para superfícies homogêneas consideram que todos os sítios têm a mesma energia adsortiva. Os modelos heterogêneos consideram a existência de dois ou mais tipos de sítios, com energias adsortivas diferentes.

Um dos modelos mais utilizados para superfícies heterogêneas é o modelo denominado patchwise (ROSS e OLIVER, 1964), o qual considera que o adsorvente tem áreas diferentes e independentes umas das outras e dentro dessas áreas (ou patches) a capacidade de adsorção é a mesma, isto é, comportam-se como sendo faces cristalinas separadas, e por isso, considera-se que dentro de uma mesma área podem ocorrer interações adsorbato-adsorbato. Outro modelo é aquele que assume a superfície do adsorvente é composta de sítios diferentes entre si e com, numa distribuição randômica e com diferentes energias adsortivas, esse modelo é denominado modelo randômico.

A maioria dos modelos já desenvolvidos utiliza o tratamento proposto por Ross e Oliver (1964), que descreve a superfície heterogênea dos sólidos como dividida em partes homogêneas. Dentre os vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção destacam-se as equações de Langmuir e Freundlich. Além dessas, existem modelos que têm como base essas equações e que são muito utilizados na adsorção com superfícies heterogêneas como os modelos de Sips, Langmuir com dois sítios (DSL) e Múltiplos espaços (MSAM), enquanto o restante são modelos homogêneos.

A Figura 2.5 mostra um esquema da superfície do sólido para os dois tipos de modelos apresentados (JARONIEC e MADEY, 1988).

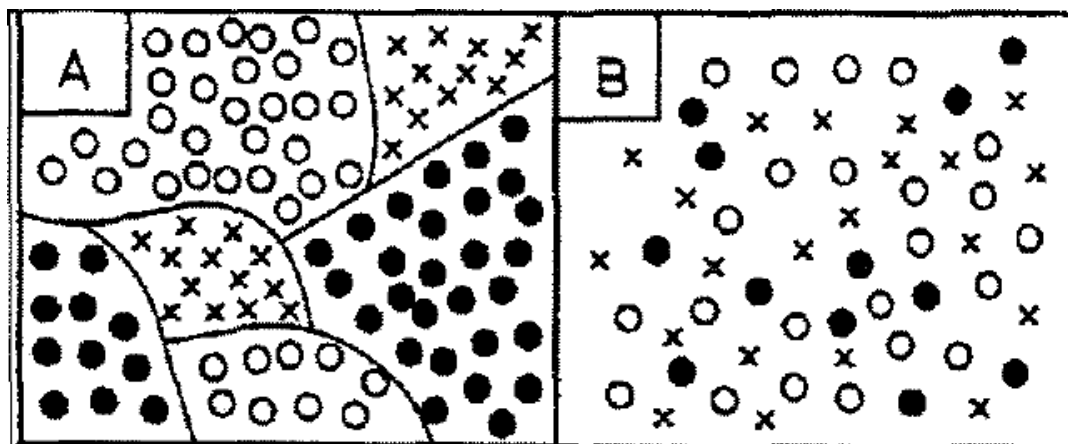


Figura 2.5 - Representação esquemática dos diferentes modelos para superfície heterogênea: A- Patchwise e B- Randômico. (FONTE: JARONIEC e MADEY, 1988).

2.7.2.1.1. Modelo de Langmuir

Langmuir (1918), em seu modelo, assumiu que a superfície de adsorção é homogênea apresentando sítios de adsorção energeticamente equivalentes, definidos e localizados, sendo em cada um deles pode ser adsorvido somente um átomo ou molécula, isto é, há a formação de uma monocamada adsorvida. Além disso, Langmuir também propôs que a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção da superfície no equilíbrio. As interações entre as moléculas de adsorvente e adsorbato podem ser tanto de natureza física quanto química, desde que sejam fortes o suficiente para mantê-las únicas (DABROWSKI, 2001).

A isoterma de Langmuir é representada matematicamente pela Equação 2.1.

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (2.1)$$

em que: q_e - quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio [mmol composto/g de lama vermelha (LV)]; C_e - concentração do composto em equilíbrio na fase líquida (mmol/L).

O parâmetro $K_L = (q_o \cdot b)$ é denominado constante de equilíbrio de Langmuir, no qual q_o [mmol composto/g LV] e b (L/mmol) são as constantes de Langmuir; q_o - representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b está relacionado com a energia de adsorção.

A isoterma de Langmuir não correlaciona de forma exata os resultados experimentais em muitos aspectos e isso se deve, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície do

adsorvente. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

A isoterma de Langmuir pode ser explicada em termos do parâmetro (R_L) denominado fator de separação, definido pela Equação 2.2, que indica a eficiência do adsorvente sob estudo. É um parâmetro adimensional e possibilita avaliar a forma da isoterma: isoterma reversível ($R_L=0$); favorável ($0<R_L<1$); linear ($R_L=1$); desfavorável ($R_L>1$).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad (2.2)$$

em que: b - constante de Langmuir (L/mmol); C_i - concentração inicial do composto em solução (mmol/L).

2.7.2.1.2. Modelo de Freundlich

A teoria de Freundlich (1926) foi desenvolvida com o objetivo de suprir a limitação da equação de Langmuir por assumir que a adsorção em um ponto da superfície do sólido adsorbente não influencia na adsorção do sítio vizinho e que cada sítio pode reter mais de uma molécula do adsorbato.

Trata-se de um modelo matemático introduzido como uma correlação empírica de dados experimentais que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície durante a adsorção. Este modelo também não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida tender para o infinito quando a concentração do adsorbato aumenta. A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry para concentrações de adsorbato próximas de zero (FRITZ e SCHLÜNDER, 1981), além de só poder ser empregada na faixa em que foram obtidos os dados de equilíbrio. A equação de Freundlich é representada pela Equação 2.3.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

em que: q_e - quantidade adsorvida na fase sólida [mmol composto/g LV]; C_e - concentração do composto em equilíbrio na fase líquida (mmol/L); K_F - (L/mmol LV) e n (adimensional) são constantes empíricas da equação de Freundlich.

As constantes dependem de diversos fatores experimentais e estão relacionadas à distribuição dos sítios ativos de adsorção e a capacidade de adsorção do adsorvente, respectivamente. O expoente n fornece a indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

2.7.2.1.3. Modelo de Sips

Proposto por Sips (1948) é também conhecido como modelo de Langmuir-Freundlich por unir a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich para melhor representar os resultados de adsorção especialmente de sólidos heterogêneos, como no caso da lama vermelha. Para baixas concentrações o comportamento é similar ao modelo de Freundlich. O modelo de Sips é expresso pela equação 2.4

$$q_e = \frac{q_s b_s C_e^{1/n_s}}{1 + b_s C_e^{1/n_s}} \quad (2.4)$$

sendo que: os parâmetros n_s (adimensional) e b_s (L/g), correspondem aos parâmetros n e K_F do modelo de Freundlich; e o parâmetro q_s (mmol/g) corresponde ao parâmetro q_o do modelo de Langmuir.

2.7.2.1.4. Modelo de Langmuir com dois sítios (DSL)

Sircar (1991) propôs um modelo baseado naquele proposto por Ross e Oliver (1964), usando a isoterma de Langmuir para calcular o equilíbrio local de uma área. O modelo denominado Dual-Site Langmuir model (DSL), apresentado por Mathias e colaboradores (1996), seguiu a mesma base proposta por Sircar (1991), sendo uma variação da isoterma de Langmuir, e assumindo que a adsorção pode ocorrer em dois tipos de sítios diferentes, com distribuição de energia no sólido discreta, e considerando que a adsorção nos sítios tipo 1 e 2 são independentes, podendo ser descritos pela equação 2.5.

$$q_e = q_{1m} \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} + q_{2m} \frac{K_2 C_e}{1 + K_2 C_e} \quad (2.5)$$

Sendo que q_{1m} e q_{2m} as capacidades máximas de adsorção dos sítios 1 e 2, respectivamente em mmol/g; K_1 e K_2 são as constantes que expressam a interação entre o soluto e o tipo do sítio (L/mmol). Desse modo, o modelo tem quatro parâmetros a se determinar.

2.7.2.1.5. Modelo de múltiplos espaços (MSAM)

Esse modelo denominado “multiple space adsorption model (MSAM)” foi proposto por Gusev *et al.* (1996) para sólidos porosos não cristalinos, considerando que as interações do adsorvente com o adsorbato são diferentes e dependem da região em que se encontram: próximas ao centro ou a superfície do sólido. A adsorção na região próxima à superfície (I) é considerada independente da região II (afastada da superfície), e descrita pela isoterma de Langmuir. A região após a formação da monocamada é considerada um novo adsorvente onde as moléculas da região II se adsorvem, então essa região pode ser também representada pela isoterma de Langmuir, mas é escalonada pela fração de cobertura de I. A equação do modelo é representada pela equação 2.6.

$$q_{eq} = q_m \frac{K_1^* C_{eq}}{1 + K_1^* C_{eq}} \left(\frac{q_{1m}}{q_m} + \left(1 - \frac{q_{1m}}{q_m} \right) \cdot \frac{K_2^* C_{eq}}{1 + K_2^* C_{eq}} \right) \quad (2.6)$$

Sendo que: K_1^* , K_2^* , são as constantes que expressam a interação entre adsorbato e adsorvente nas regiões I e II e q_{m1} e q_m são as quantidades adsorvidas na região I e total (mmol/g), respectivamente.

Aivalioti *et al.*, (2012) estudaram adsorção de BTEX, éter metil terciário butílico (MTBE) e éter metil terc-amílico (TAME) usando lignita a 20°C, e o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais quando comparado com os modelos de Langmuir e Temkin. Almeida *et al.* (2012) testaram os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de BTEX em moringa oleífera a 25°C e o modelo de Freundlich também apresentou melhores ajustes. Garoma e Skidmore (2011) estudaram a influência do etanol na adsorção de BTEX em bentonita e caulim e o modelo de adsorção que melhor representou os dados experimentais foi da mesma forma o modelo de Freundlich. Outro estudo recente de adsorção de BTEX foi o de Nourmoradi *et al.* (2012b) utilizando como adsorvente montmorilonita, e nesse trabalho entre os modelos de Langmuir, Freundlich e DR, novamente Freundlich foi o melhor. No trabalho de Guelli de Souza *et al.* (2012) os autores utilizaram carvão feito com casca de coco na adsorção de BTEX mono e multicomponente e testaram os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Radke-

Prausnitz, e aquele que melhor ajustou aos dados foi o modelo de Langmuir. Os modelos DSL e MSAM foram utilizados na adsorção de BTEX utilizando bagaço de cana como adsorvente e esses modelos ajustaram melhor aos dados experimentais comparados com os modelos de Langmuir e Freundlich (BRANDÃO, 2006).

2.7.2.2. Equilíbrio Bicomposto

As soluções de compostos derivados de petróleo em sistemas reais contêm vários componentes, por isso é importante o estudo de adsorção usando misturas de hidrocarbonetos, porém os dados de equilíbrio com um adsorbato são essenciais para avaliar as correlações e predições do equilíbrio multicomponente (KOUYOUMDJIEV, 1992). Os modelos escolhidos, neste trabalho, para correlacionar os dados experimentais foram, os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

(a) Modelo de Langmuir

Para sistemas com multicomponentes, o modelo de Langmuir é baseado nas mesmas hipóteses do modelo original, com monocomposto, levando em conta a resistência devido ao outro adsorbato presente na solução. O Modelo é apresentado na Equação 2.7, com três parâmetros q_m , $b_1=1/K_1$ e $b_2=1/K_2$.

$$q_{ei} = \frac{q_{\max} \cdot b_{L,i} \cdot C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^i b_{L,i} \cdot C_{e,i}} \quad (2.7)$$

em que j e i são os números de componentes e $q_{\max}$ é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mmol/ L).

Este modelo foi utilizado por Costa *et al.*, (2012) para adsorção de BTEX em turfa e Guelli de Souza *et al.*, (2012) para adsorção de BTEX multissoluto utilizando carvão ativado como adsorvente, apresentando o melhor ajuste no trabalho com carvão ativado.

(b) Modelo de Freundlich

Proposto por Fritz e Schlünder (1981), as Equações 2.8 e 2.9 preveem uma extensão da isoterma de Freundlich para sistemas binários. Esse modelo foi o que apresentou melhor ajuste

para adsorção de BTEX multicomponente tanto no trabalho de Costa *et al.* (2012) utilizando turfa como adsorvente, como no trabalho de Garoma e Skidmore (2011), os quais utilizaram bentonita e caulim como adsorvente.

$$q_{e1} = \frac{a_1 C_{e1}^{b1+b11}}{C_{e1}^{b11} + a_{12} C_{e2}^{b12}} \quad (2.8)$$

$$q_{e2} = \frac{a_2 C_{e2}^{b2+b22}}{C_{e2}^{b22} + a_{21} C_{e1}^{b21}} \quad (2.9)$$

Sendo que: a_1 , a_2 , b_1 e b_2 são as constantes da isoterma de Freundlich determinadas do sistema com monocomposto e os outros parâmetros são obtidos empregando os dados binários de equilíbrio usando o método dos mínimos quadrados.

2.7.3. Termodinâmica da adsorção

O estudo termodinâmico da adsorção envolve a determinação das grandezas termodinâmicas entalpia (ΔH), energia de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS). Essas grandezas indicam a espontaneidade do processo, se é endotérmico ou exotérmico e o tipo de adsorção envolvida. Além disso, a análise dos valores obtidos em função da cobertura do adsorbato sobre o adsorvente pode fornecer informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.

Valores de ΔG negativos indicam que a adsorção é um processo favorável e espontâneo. Existe uma ampla faixa de energias que contribuem para a energia livre de adsorção, como as eletrostáticas e não eletrostáticas. As interações não eletrostáticas são sempre atrativas podendo incluir forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. Quando o adsorbato é um eletrólito dissociado ou protonado na solução aquosa há interações eletrostáticas. Essas interações que podem ser atrativas ou repulsivas dependem fortemente da densidade de carga da superfície do adsorvente, da molécula do adsorbato e da força iônica da solução. (FERNANDES, 2008).

Os parâmetros termodinâmicos dependem da temperatura de adsorção. A variação na energia de Gibbs (ΔG) é calculada pelas Equações 2.10 e 2.11.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2.10)$$

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (2.11)$$

em que: R é constante dos gases (J/mol.K); T a temperatura (K); K_c é constante de equilíbrio termodinâmico. C_{Ae} é a concentração de equilíbrio do composto no adsorvente (mmol/L) e C_e a concentração de equilíbrio do composto na solução (mmol/L).

Os valores de ΔH° e ΔS° são determinados com a equação 2.12 de Van't Hoff.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.12)$$

sendo que ΔH° e ΔS° podem ser obtidos da inclinação e intersecção do gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$.

A partir dos valores de ΔH° (kJ/mol), pode ser avaliado se o processo é exotérmico ou endotérmico e com os valores de ΔS° (J/mol.K) pode se observar a afinidade entre o sistema sólido-líquido. Com estas informações, a espontaneidade do processo é determinada por ΔG (kJ/mol).

2.7.4. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção prediz a velocidade em que o processo de adsorção ocorre e fornece o tempo mínimo necessário de contato entre adsorbato e adsorvente para se atingir o equilíbrio de adsorção. Além disso, o estudo cinético fornece informações importantes sobre caminhos e mecanismos de reações da adsorção (HO e MCKAY, 1999), como a difusão externa ou no filme, difusão na matriz porosa e adsorção na superfície do poro ou combinação deles. O estudo da cinética de adsorção se faz necessário porque os adsorventes utilizados, em sua maioria, são porosos, e a velocidade global de adsorção é limitada pela habilidade das moléculas de adsorbato infundirem para o interior da partícula (DO, 1998).

Sun e Xiangjing (1997) sugeriram que a primeira etapa da adsorção é afetada pela concentração e agitação da solução, por isso, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão da substância orgânica da solução para o adsorvente. A segunda etapa de adsorção depende da natureza das moléculas de adsorbato e a terceira é normalmente considerada

a etapa determinante do processo. A velocidade de adsorção do adsorbato pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas, distribuição dos poros e tipo de solução.

Em função da forma como esse processo ocorre, são utilizados modelos matemáticos diferentes para explicar os mecanismos, os quais descrevem a ordem da reação e se baseiam na concentração da solução remanescente. Neste trabalho foram utilizados os modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e o de difusão intrapartícula, que são amplamente empregados nos processos de adsorção.

2.7.4.1. Modelo Pseudoprimeira ordem

Um dos primeiros modelos a descrever um sistema de adsorção líquido-sólido baseado na capacidade de adsorção foi proposto por Lagergren (1898). Este modelo descreve satisfatoriamente, na maioria dos casos, processos em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial (CARONI, 2009). Entretanto o modelo de Lagergren não fornece representação efetiva dos dados em períodos extensos de adsorção. Geralmente é aplicado no estágio inicial do processo (CARONI, 2009; LIANG *et al.*, 2005; AHMAD *et al.*, 2005). O modelo pode ser representado matematicamente pela Equação 2.13.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (2.13)$$

em que: q_e corresponde à quantidade de adsorbato retido no sólido no equilíbrio (mmol/g); q corresponde à quantidade de adsorbato retido no tempo t (mmol/g); k_1 corresponde à constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem [min^{-1}].

2.7.4.2. Modelo Pseudossegunda ordem

Ho e Mckay (1999) propuseram um modelo cinético de segunda ordem, baseado na concentração do adsorbato, para adsorção de íons metálicos em turfa, do qual denominaram de modelo de pseudossegunda ordem, e é descrito pela Equação 2.14. O modelo de pseudossegunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. Diferentemente do modelo de Lagergren, o modelo de Ho e Mckay provavelmente prevê o comportamento cinético em toda a

extensão do processo de adsorção e é coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante do processo (LIANG *et al.*, 2005; AHMAD *et al.*, 2005).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (2.14)$$

Sendo que: K_2 a constante de velocidade de reação de pseudossegunda ordem (g/mmol . min);

2.7.4.3. Modelo Difusão Intrapartícula

Geralmente a adsorção é controlada pela difusão, se sua taxa for dependente da taxa em que os componentes difundem para os poros adsorventes. Esse modelo foi proposto por Weber e Morris (1962), e é representado pela Equação 2.15.

$$q = k_i \cdot t^{0,5} \quad (2.15)$$

em que: k_i é o coeficiente de transferência de massa que engloba difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula [(mmol/g. (min^{1/2})).

Os mecanismos de difusão são controlados por um conjunto de resistências oferecidas à transferência de massa na partícula adsorvente. Essa série de resistências é caracterizada por dois ou mais estágios que limitam o processo. Esse modelo assume que a adsorção é controlada por três estágios: (I) estágio linear que começa com uma difusão rápida na superfície externa da partícula; (II) estágio linear que começa com uma adsorção gradual, em que a difusão intrapartícula é a etapa determinante; (III) estágio final em que começa o equilíbrio e no qual a difusão intrapartícula diminui devido ao aumento da concentração do soluto na solução (WU *et al.*, 2001). De acordo com o sistema, cada resistência atua com uma intensidade diferente, podendo ocorrer uma combinação entre as resistências, bem como a atuação predominante de uma em relação às demais. Se ambas as resistências forem significantes, pode não ser fácil determinar a importância relativa de cada uma embora, em princípio, isto poderia ser estabelecido variando as características do sistema particular (SCHWANKE, 2003).

2.7.5. Materiais Adsorventes

Na adsorção, a escolha do sólido adsorvente é uma condição determinante para se alcançar melhor eficiência no processo. Em geral todo material sólido possui alguma capacidade de

adsorção, entretanto existem poucos sólidos que possuem propriedades adequadas para serem usados como adsorventes, em processos industriais de separação ou no tratamento de efluentes (HEUMANN, 1997). Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre adsorvente e adsorbato. As forças atrativas presentes entre o material adsorvente e adsorbato são mais fracas e menos específicas que as resultantes de uma ligação química.

Os materiais adsorventes mais utilizados em instalações industriais são: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada e algumas argilas. Na literatura pode-se observar, no entanto, muitos estudos sobre a utilização de adsorventes não convencionais, constituídos principalmente por compostos de ferro como a lama galvânica e a escória de alto-forno, além de resíduos oriundos da indústria agropecuária (FRACHI, 2004; ZENGIL e OZACAR 2005; HO e MCKAY, 1999; WANG *et al.*, 2003). Dentre os vários tipos de materiais adsorventes frequentemente utilizados a lama vermelha, resíduo gerado no processo de fabricação da alumina, é hoje uma alternativa de material adsorvente de baixo custo e grande disponibilidade.

2.7.6. Adsorção de BTX

O processo de adsorção é um dos melhores tratamentos de remoção de BTX de soluções aquosas, principalmente devido à capacidade de recuperação tanto do adsorvente como dos adsorbato. Carvão ativado é o material mais comum utilizado como adsorvente (GUELLI DE SOUZA *et al.*, 2012; TAVARES, 2007; DAIFULLAH e GIRGIS, 2003), porém tem um custo elevado na etapa de regeneração (Daifullah e Girgis, 2003). Outros materiais como as argilas montmorilonitas, esmectitas e bentonitas, também foram estudados, contudo em função da sua natureza hidrofílica, precisam ser modificadas quimicamente com surfactantes para que a adsorção dos compostos orgânicos seja eficiente (CARVALHO *et al.*, 2012; NOURMORADI *et al.*, 2012; NOURMORADI *et al.*, 2012b; VIJAYALAKSHMI *et al.*, 2009; CADENA *et al.*, 1990). Além desses adsorventes, diatomita (AIVALIOTI *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2012), lignite (AIVALIOTI *et al.*, 2012), sementes de *Moringa oleífera* (ALMEIDA *et al.*, 2012) e zeólita (VIDAL *et al.*, 2012; SEIFI *et al.*, 2011), também foram estudados como adsorventes de BTEX.

2.7.7. Produção de Alumínio e Formação das Lamas Vermelhas

O alumínio é obtido de minerais, no caso de bauxitos, e se constitui no metal não ferroso mais abundante da crosta terrestre, o que contribui para sua utilização em larga escala. As principais características do alumínio, e que o torna um metal tão atraente no mercado são: leveza, maleabilidade, ductibilidade, alta condutividade elétrica, e resistência a corrosão (ALBRAS, 2009).

Bauxitos foi um termo introduzido por Berthier (1821) para sedimentos em alumina, segundo Hildebrando (1998). O termo bauxita, entretanto, é utilizado na designação de um composto formado por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o qual nunca foi encontrado na natureza como mineral (HILDEBRANDO, 1998). Dado o conjunto de certas condições físico-químicas, a bauxita pode se formar a partir de qualquer rocha portadora de alumínio (VILLAR, 2002). A composição das bauxitas varia de acordo com o estado de hidroxilação da alumina; quando é formada de diásporo ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou AlOOH), é mais rica; quando é gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), contém menor teor de alumina (de LIMA, 2001). Mineralogicamente os bauxitos diferenciam-se das argilas porque nessas, os minerais predominantes são argilominerais, principalmente caulinitas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), enquanto que nos bauxitos os minerais predominantes são os hidróxidos de alumínio boemita, diásporo e gibsitita (SANTOS, 1975).

Segundo o *International Aluminium Institute* (2009), as jazidas de bauxitos são encontradas na maior parte em países tropicais, sendo que hoje, a maioria das minas está localizada na região do Caribe, na América do Sul; Austrália e África. Grandes depósitos em forma de mantos são encontrados na América do Sul. No Brasil, são encontrados também depósitos formados entre camadas de outros solos ou rochas. As principais jazidas desse minério encontram-se nos Estados do Pará e Minas Gerais (ABAL, 2009).

O Processo Bayer (ALBRAS, 2000) envolve a digestão da bauxita triturada em solução com hidróxido de sódio concentrado (NaOH) a temperatura de 270 °C. Nessas condições a maioria das espécies que contêm alumínio são dissolvidas. Além dessa solução obtém-se um resíduo insolúvel constituído de diversos óxidos (HIND *et al.*, 1999). Pela hidrólise, recupera-se a alumina hidratada original da rocha. Os resíduos da soda são descartados e a alumina é seca e calcinada, para eliminação da água de cristalização.

Os resíduos sólidos insolúveis se transformam, na maior parte, em uma lama muito fina, chamada genericamente de lama vermelha pela indústria de refino da alumina, devido ao predomínio dos óxidos de ferro, e são compostos por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e traços de aluminatos de cálcio e dióxido de titânio.

Alguns autores fazem distinção entre as partículas grosseiras (areias) e as partículas finas (lamas), devido à geração em etapas diferentes durante a clarificação. Entretanto, a disposição final dos dois materiais em conjunto (co-disposição) ou em separado é uma questão de estratégia ambiental. A lama vermelha é submetida à lavagem, por meio de um processo de sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságue para a recuperação do NaOH (VILLAR, 2002). A Figura 2.6 mostra um esquema simplificado do processo Bayer.

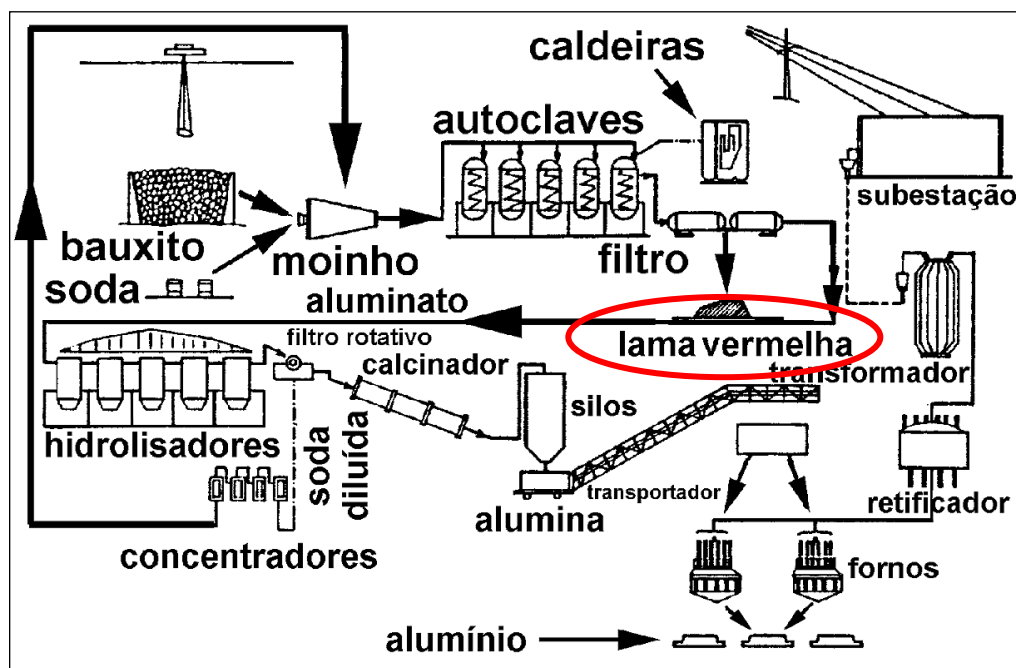


Figura 2.6 - Esquema simplificado do processo Bayer (VILLAR, 2002).

2.7.7.1. Constituição da Lama Vermelha

A Lama Vermelha (LV), material proveniente do processo Bayer na produção de alumina, é um resíduo insolúvel gerado após a digestão de bauxita com hidróxido de sódio à temperatura e pressão elevadas. A LV possui ampla distribuição granulométrica, cujos valores típicos respondem por 90% do volume abaixo de 75 μm , variando a área superficial entre 10 – 22 m^2/g e

tem como principal característica uma alcalinidade elevada, ou seja, pH na faixa de 10,0 a 13,0 (PRADHAN *et al.*, 1998; HIND *et al.*, 1999).

Vieira e Gomes (2006) destacam que a aplicação de LV depende de sua composição química, a qual é função da natureza da bauxita e também da técnica empregada no processo Bayer utilizado na indústria da alumina. Geralmente o material contém hidróxidos e óxidos de ferro e alumínio como maiores constituintes, os óxidos de silício, titânio, sódio e cálcio são os constituintes menores. Pontikes (2003) indica que LV contém sílica, alumínio, ferro, cálcio, titânio, como também uma série de componentes secundários como Na, K, Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn dentre outros. Normalmente, a LV retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (MCCONCHIE *et al.*, 2002).

O rejeito da lavagem de bauxita da indústria HYDRO-ALUNORTE, localizada no Estado do Pará, de acordo com Vieira e Gomes (2006), é composto somente de grãos sólidos, de 60% a 65%, baixa contaminação de soda, entre 1,0 kg e 1,5 kg de soda por tonelada de alumina produzida e água. Porém a produção de LV pelas fábricas de alumina se constitui em um problema ambiental de proporções consideráveis, devido ao volume gerado e sua causticidade. A diminuição geral no número de áreas para disposição de resíduos, juntamente com a implementação de legislação ambiental mais rígida e a conscientização pela sociedade sobre questões que envolvem impactos no meio ambiente, tem levado à necessidade do aproveitamento máximo tanto das áreas de contenção já existentes como as que ainda estão em planejamento e sua recuperação (ALBUQUERQUE, 2007).

Baseado nessa relação entre alumina e LV foi estimada a produção anual de lama vermelha no Pará, para valores entre 1,8 e 14,5 milhões de toneladas no ano 2011 (ALUNORTE, 2009).

2.7.7.2. Disposição e Estocagem

A qualidade da jazida de bauxita utilizada afeta diretamente a quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos existente nesse resíduo, o que influencia o tipo de disposição adotada. Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida (SILVA FILHO; ALVES; da MOTTA, 2007). No Brasil, a técnica de disposição para resíduos de mineração e processamento de bauxita mais utilizada é a

disposição via úmida, na qual os rejeitos são diluídos em água de lavagem ou substâncias químicas utilizadas no processamento e, então, conduzidos por bombeamento para lagos formados por diques ou barragens, em que a separação de fases ocorre no local de disposição, formando uma fase sólida sedimentada e um sobrenadante alcalino.

A operação é simples e barata, consistindo na sedimentação natural da fase sólida e na recirculação do sobrenadante para a fábrica, porém o potencial de impacto sobre o meio ambiente é alto. A área de disposição final necessária é grande, os custos associados são elevados, entre outros aspectos, devido à necessidade de impermeabilização da área antes da disposição, feita normalmente por meio de membranas plásticas ou da aplicação de camada de material impermeável, em função dos riscos de contaminação do solo e do lençol freático, entre outros componentes. A vida útil da área de disposição é curta, normalmente entre 4 e 7 anos, e a recuperação da área é um processo lento (ALBUQUERQUE, 2007).

Considerando essa variedade de condições, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada. Entretanto, para Komnitsas *et al.*, (2004), dependendo da qualidade da bauxita essa faixa varia entre 0,3 ton para bauxitas de alta qualidade (alto teor de alumínio) e 2,5 ton para as de baixa qualidade. Nessa questão ainda se tem uma falta de consenso na literatura sobre a quantidade de lama vermelha gerada anualmente no mundo. Segundo Cooling *et al.* (2002) somente a *Aluminium Company of America* (Alcoa) é responsável por mais de 20 milhões ton/ano deste resíduo.

A literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. A *Environmental Protec Agency (EPA)*, por exemplo, não classifica a lama vermelha como um rejeito perigoso. Entretanto, no Brasil, a lama vermelha, devido à presença de elevados valores de hidróxido de sódio, é classificada como resíduo classe I – perigoso pela NBR 10004/2004.

O impacto dos lagos de LV ao meio ambiente pode se manifestar em vários segmentos, destacando-se a poluição da água (HILDEBRANDO, 1998), do solo, especialmente se próximo a terras cultiváveis ou regiões densamente povoadas ou que provoquem perturbações à harmonia da paisagem. Com relação à poluição da água, após o enxágue e compactação, a lama é transportada ao lago com um conteúdo de 3,5 a 5,0 chegando até a 7,0% de óxido de sódio.

Salopek e Strazikar (1993) determinaram que a infiltração de água com esse conteúdo pode elevar a basicidade da água subterrânea com o pH atingindo valores superiores a 11,5.

Dessa forma pode-se considerar que a lama vermelha representa um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio, devido aos riscos de contaminação do meio ambiente e aos custos associados ao seu manejo e disposição e que representam uma parcela considerável dos custos de produção da alumina. Essa condição levou a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, enquadrar o beneficiamento de alumínio como uma das atividades industriais mais poluentes da indústria de metais não-ferrosos (DONAIRE, 1995).

2.7.7.3. Aplicações da lama vermelha

As aplicações para LV são variadas, dentre elas na construção civil para a fabricação de cerâmica (VIEIRA e GOMES, 2006) e no recobrimento de aterros e pavimentação (KIRKPATRICK, 1996).

Na agricultura é utilizada como corretivo para solos ácidos, enriquecimento de solos pobres em ferro (HIND *et al.*, 1999), no aumento da retenção de fósforo pelo solo (SUMMERS *et al.*, 2002) e na imobilização de metais pesados em solos contaminados (CICCU *et al.*, 2003; LOMBI *et al.*, 2002). Sushil e Batra, (2012) utilizaram-na para remoção de gases ácidos como monóxido de carbono. Sahu; Patel e Ray, (2011), utilizaram lama vermelha indiana para a remoção de ácido sulfídrico. Tor; Cengeloglu e Ersoz, (2009) estudaram o potencial de remoção de fluoreto de soluções aquosas utilizando lama vermelha.

Devido ao alto potencial de adsorção da LV, ela pode ser usada na área de remediação ambiental para a remoção de corantes, no tratamento de águas ácidas de minas (DOYE e DUCHESNE, 2005; FAHEY *et al.*, 2002) e em processos de adsorção de metais pesados (NADAROGLU *et al.*, 2010; CASTALDI *et al.*, 2010; SANTORA *et al.*, 2006; FUHRMAN, 2004). A adsorção de fosfatos com lama vermelha foi estudada por Zhao *et al.*, (2010). Pode ser aplicada ainda como barreira permeável (BP) em solos contaminados com metais e organoclorados (BAKER *et al.*, 1998; KOMNITSAS *et al.*, 2004; LAPOINTE *et al.*, 2006; MUNRO *et al.*, 2004; VARNAVAS *et al.*, 2005b). Neste trabalho será feita a avaliação de seu potencial de utilização para a remoção de hidrocarbonetos presentes na

gasolina e em função dos resultados poder-se-á recomendar a sua aplicabilidade em barreiras permeáveis para contenção de vazamentos de derivados de petróleo.

CAPÍTULO 3 - MATERIAS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

A lama vermelha (LV) utilizada foi fornecida na forma sólida pela empresa Alunorte S.A., localizada no município de Barcarena no estado do Pará, com pH=13,0. A LV foi classificada por peneiramento de acordo com a norma NBR 7217 da ABNT, para seleção e determinação do diâmetro médio de Sauter (ds) das partículas adequado aos ensaios experimentais de acordo com testes preliminares, cujo valor foi de $0,14 \pm 0,05$ mm. Em seguida, o material foi submetido à secagem em estufa a 105 °C, por 12 h, para retirada de sua umidade passando a ser, aqui, denominada Lama Bruta (LB).

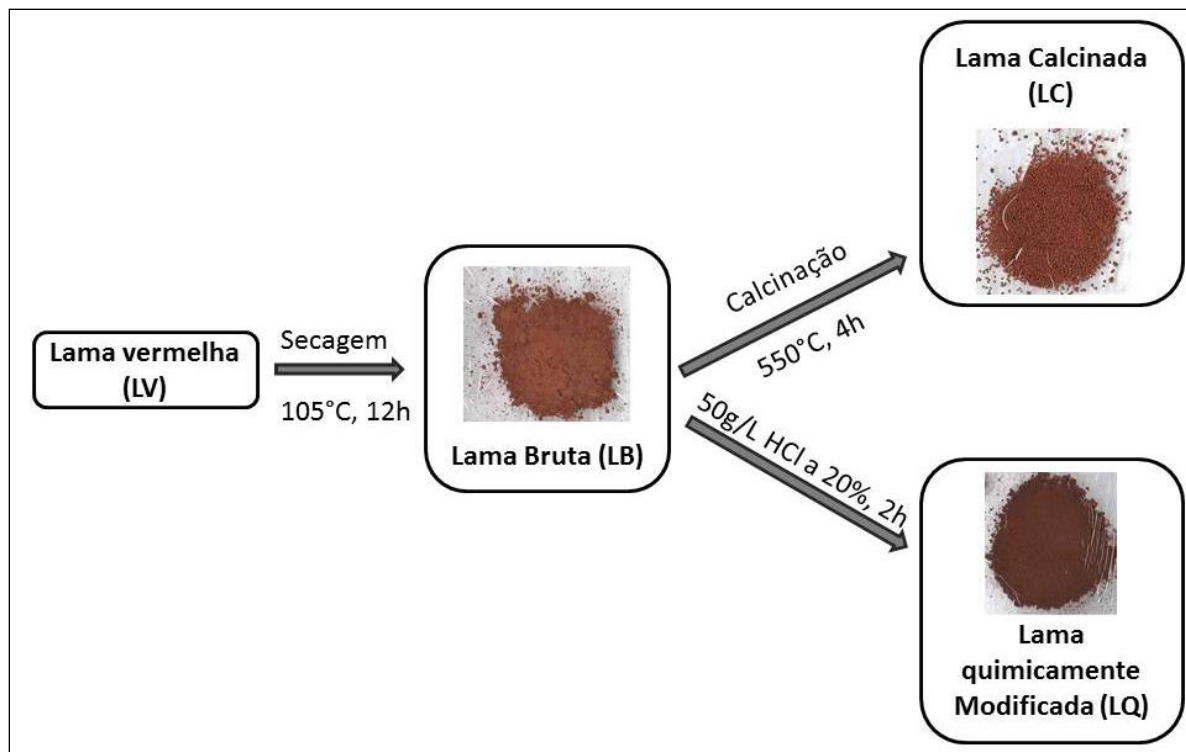
Parte desse material foi submetido a dois tratamentos, no caso, o térmico por calcinação produzindo a lama calcinada (LC) e o processo químico por acidificação com HCl (LQ), para avaliação do efeito na eficiência do processo de remoção de BTX.

O tratamento químico do adsorvente seguiu a metodologia adaptada de Pradhan *et al.*(1998), no qual uma suspensão de 50 g de lama em 1 L de solução de ácido clorídrico a 20% era mantida durante 2 horas. A lama modificada quimicamente (LQ) foi separada por filtração e lavada com água destilada para remover os componentes ácidos residuais. Em seguida a lama foi seca a 105 °C em estufa por 12 horas.

No tratamento térmico a LB foi aquecida em uma mufla a 550 °C durante 4 horas, esta condição de calcinação foi definida segundo dados da literatura (ATASOY, 2005; FRANÇA e LUZ, 2002; SNARS e GILKES, 2009), e esse novo material foi denominado de lama calcinada (LC). O Quadro 3.1 mostra esquematicamente os tratamentos realizados na lama vermelha.

O tratamento térmico mostrou que ocorreu a esfoliação do material, perda de água e de matéria orgânica e aumento na área superficial em relação à LB, como observado nos resultados da análise de área superficial e difração de raios X da LC, apresentados no Capítulo 4. Enquanto, o material tratado quimicamente com ácido clorídrico 20%, não apresentou resultado satisfatório, provavelmente porque o pH da lama após a modificação se deslocou para valores menores que 4,0 e, nessa situação, poderia promover alteração na composição química da lama afetando o processo de adsorção. Com isso, os ensaios experimentais foram realizados apenas com a LB e a LC.

Quadro 3.1 – Modificações realizadas na lama vermelha.



As soluções com cada composto orgânico benzeno, tolueno e p-xileno (BTX) e as misturas binárias benzeno-tolueno, benzeno-xileno e tolueno-xileno utilizadas nos experimentos, foram preparadas por diluições dos hidrocarbonetos monoaromáticos puros, todos eles de grau HPLC com 99,99% de pureza (SIGMA-ALDRICH).

3.2 MÉTODOS

3.2.1. Caracterização do adsorvente

O estudo do comportamento de um adsorvente é governado tanto pelas características físicas como pela química de superfície das partículas. Uma boa compreensão do uso desse material na adsorção requer, portanto, o conhecimento das propriedades físicas, químicas e morfológicas do material estudado. Todas as técnicas de caracterização deste trabalho foram realizadas nas lamas bruta (LB) e calcinada (LC).

3.2.1.1. Capacidade de hidratação

Teoricamente as lamelas vermelhas não são consideradas como argilas por serem provenientes de um processo, porém as fases minerais das amostras utilizadas neste trabalho são típicas de argilominerais, como a sodalita, que é considerada hidrofílica. Materiais hidrofílicos têm a característica de sofrer expansão ou inchamento em contato com soluções aquosas podendo ocorrer sua dispersão em compostos orgânicos, como por exemplo, os derivados de petróleo (BOTELHO, 2006).

Para avaliação da capacidade de hidratação de LB e LC utilizou-se o método de Foster (1953) adaptado por Costa (2010), pelo qual uma amostra de 0,5g do adsorvente foi colocada em proveta de 10 mL, em seguida o volume da proveta foi completado com água desionizada. A suspensão foi mantida em repouso e o volume de expansão dos materiais em água foi medido, em mililitros, após 5, 240 e 1440 minutos. Esse procedimento foi realizado com os dois tipos de lama, no caso, LB, e LC. Valenzuela-Díaz (1994) propôs critérios que foram utilizados neste trabalho para classificação de inchamento ou expansibilidade de adsorventes. As faixas relativas ao comportamento estão apresentadas na Tabela 3.1.

A realização desse teste foi necessária, pois alguns adsorventes quando em contato com adsorbatos sofrem expansão, isto é, aumentam de volume, podendo acarretar fissuras e até mesmo rompimento de leitos ou de barreiras de contenção.

Tabela 3.1 – Faixas de valores para o teste de expansão.

Inchamento	Não-inchamento	Baixo	Médio	Alto
Faixa	$\leq 2\text{mL/g}$	3 a 5 mL/g	6 a 8 mL/g	$> 8\text{ mL/g}$

Fonte: Valenzuela-Díaz (1994)

3.2.1.2. Afinidade aos derivados de petróleo

Os ensaios de afinidade foram realizados em triplicata seguindo as normas ASTM 716-82 e ASTM F726-99, no qual 1,0g do adsorvente, colocado em uma pequena cesta, foi mergulhado completamente em 15 mL de derivado de petróleo (gasolina, óleo diesel e querosene), sob temperatura ambiente 25 °C ($\pm 4^\circ\text{C}$). Após 15 minutos as amostras foram retiradas e suspensas por 15 segundos, para retirada do excesso do derivado sendo então pesada a massa de óleo

sorvida. A quantidade adsorvida de solvente foi calculada considerando a diferença entre o adsorvente saturado com o derivado e o adsorvente seco.

3.2.1.3. *Determinação da área superficial específica e parâmetros de poros*

A porosidade das partículas de uma amostra influencia no tamanho da área superficial do material. Por se tratar de superfície específica, há uma correlação entre a área exposta do material e a quantidade de massa presente, o que resulta numa razão, inversamente proporcional entre o tamanho da partícula e a sua correspondente área superficial (WEBB e ORR, 1997).

Como a área superficial de um material é controlada por sua distribuição granulométrica e composição mineralógica, ela pode ser considerada como uma propriedade intrínseca do material, e por isso não sofre influência de variáveis externas como a quantidade de água presente no ambiente e o tempo de contato do material com a água (CERATO e LUTENEGGER, 2002). A relação entre a capacidade de expansão de argilominerais e a área superficial, é mostrada em trabalhos da literatura (DOS SANTOS AND DeCASTRO (1965); ROSS (1978); LOW (1980); DASOG *et al.*(1988)).

3.2.1.3.1. Método de Fissisorção de N₂

A análise da área de superfície específica de um material depende da distribuição de tamanho de partículas e da forma que estas assumem. A contribuição dos poros para a área superficial pode ser avaliada pelas isotermas de adsorção de gás nitrogênio (N₂), conhecendo-se o volume do gás necessário para recobrir a superfície da monocamada e a área ocupada pelas moléculas do gás (GREGG e SING, 1982), de acordo com o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller). Esse método considera a formação de multicamadas de adsorção ocorrendo a diversas pressões e temperaturas. O gás N₂ utilizado nesta análise é não polar, ou seja, não penetra nas intercamadas do material (YUKSELEN e KAYA, 2006), sendo assim, o valor obtido da área superficial de BET refere-se apenas à superfície denominada externa, isto é, àquela que compreende o preenchimento da monocamada de N₂.

Essas análises foram realizadas no equipamento BET Gemini III 2375 *Surface Area Analyser* da marca Micromeritics do LEA/FEQ/UNICAMP. O tempo de equilíbrio utilizado foi de 60 segundos.

3.2.1.3.2. Método de EGME

A retenção de líquidos polares, como Etileno Glicol mono-etil éter (EGME), foi usada para estimar a área total de sólidos expandidos em solução (YUKSELEN e KAYA, 2006). Esta análise de área superficial realiza a saturação de uma amostra com EGME, e em seguida remove o excesso de EGME com um dessecador a vácuo (CERATO e LUTENEGGER, 2002). Como dessecante é usado 100 g cloreto de cálcio contendo 20 mL de EGME. Analisou-se uma amostra de 1g de lama vermelha, utilizando 3 mL de EGME, com pesagens até peso constante para determinar a quantidade de EGME retida na lama. A área é calculada pela equação 3.1. Nesse método a argila montmorillonita foi usada como o material de referência para o cálculo da área.

$$SSA = \frac{W_a}{0,000286 \cdot W_s} \quad (3.1)$$

em que SSA é a área superficial específica em m^2/g , W_a é a massa de EGME retida pela amostra em gramas, 0,000286 é a massa de EGME requerida para formar uma camada monomolecular em um metro quadrado de superfície da argila montmorillonita, e W_s é a massa da amostra em gramas.

3.2.1.4. Determinação do tipo, distribuição e tamanho de poros.

A porosidade da partícula e a razão do volume de poros da partícula sobre o volume total da partícula. A intrusão de mercúrio é utilizada para obter informação sobre a estrutura porosa dos materiais, nomeadamente a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, a densidade e a porosidade (WEBB e ORR, 1997).

Em muitos materiais é o tamanho, a distribuição de tamanhos e o volume dos poros que os tornam adequados em diversos processos como meio adsorvente. Poros de diâmetros entre 0,003 μm e 360 μm podem ser avaliados por porosimetria de mercúrio, além da área de poros, volume, densidade do material e percentual de porosidade. O mercúrio não molha a maioria dos materiais e não penetra nos poros por ação capilar, com isso é necessário forçar a sua intrusão. A entrada nos espaços porosos requer aplicar uma pressão na proporção inversa ao tamanho da abertura. Mercúrio líquido tem uma alta tensão superficial e um alto ângulo de contato com a maioria dos sólidos, sendo 130° o valor mais aceito.

No equilíbrio, a força com a qual o mercúrio resiste a entrar em um poro e a força devido a uma pressão externa que age na área do círculo de contato são iguais, e o diâmetro dos poros pode ser determinado pela equação 3.2.

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad (3.2)$$

sendo D o diâmetro dos poros (nm), γ a tensão superficial do mercúrio líquido (dyna/cm), θ o ângulo de contato e p a pressão externa (psia).

Para cada valor de pressão aplicado pode ser determinado o volume de mercúrio intrudido. Pela curva de volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão pode se obter informações sobre o tamanho e distribuição dos poros. Neste trabalho, a análise foi realizada no equipamento AutoPore IV da marca Micromeritics, com tempo de equilíbrio de 10 segundos.

3.2.1.5. Morfologia e composição química

A morfologia das partículas de lama vermelha foi observada por imagens microscópicas de alta resolução e ampliadas. As amostras receberam recobrimento epóxi e as micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Este equipamento foi acoplado a um sistema de Energia Dispersiva de raios X (EDX) que permitiu a avaliação qualitativa e pontual do material, isto é, o equipamento mostra a composição química numa pequena e definida região da amostra, e o resultado é a média das composições em vários pontos diferentes dessa superfície. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440, com aumentos de 2000 e 7000 vezes de resolução.

3.2.1.6. Determinação da perda de massa e de compostos orgânicos

A avaliação da variação de massa e a decomposição dos compostos foram realizadas em sistema de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A TG consiste no aquecimento controlado de uma amostra, com o monitoramento da variação de massa utilizando uma microbalança de precisão. Com esta técnica, foi possível quantificar a perda ou ganho de massa na amostra, identificar a faixa de temperatura na qual a alteração da massa ocorreu, e determinar a taxa de decomposição das substâncias. O experimento foi conduzido em atmosfera inerte, no caso de nitrogênio, para evitar a oxidação de elementos presentes na amostra, pois poderia acarretar em resultados não confiáveis devido à possível ocorrência de variação de

massa. O equipamento utilizado foi o modelo TGA-50, da marca Shimadzu. A faixa de temperatura utilizada foi da temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até 1000 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) permitiu acompanhar as transformações do material durante o aquecimento. Para estas medidas foi utilizado um detector Shimadzu DSC-50 com vazão de 50 mL/min na faixa de temperatura entre ambiente e 500 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N₂.

3.2.1.7. *Determinação da densidade.*

A picnometria a gás Hélio foi a técnica utilizada para a determinação da densidade real dos adsorventes. O método de análise consistiu no deslocamento de gás por meio da variação da pressão desse gás no interior de uma câmara de volume conhecido. A utilização de Hélio deve-se ao fato de ser inerte e ainda que o pequeno tamanho de seus átomos constitui-se em grande vantagem, pois permite que o gás penetre nos menores poros do material. O equipamento utilizado foi o Accupyc 1330, da marca Micromeritics.

3.2.1.8. *Avaliação das fases cristalinas*

A técnica utilizada para avaliação das fases cristalinas do adsorvente foi a difração de raio-X (DRX) que consistiu na emissão de raio-X sobre a amostra, cujos átomos ordenados em arranjos cristalinos distam da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda destes raios. Os raios X difratados formam um difratograma, que contém picos que permitem a identificação das fases cristalinas presentes, uma vez que cada fase possui um conjunto de picos característicos. No difratograma é obtido o ângulo correspondente ao pico. A determinação da distância entre os planos é efetuada pela Lei de Bragg, descrita pela equação (3.3).

$$\lambda = 2.d.\sin\Theta \quad (3.3)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente (nm), d é a distância interplanar da estrutura cristalina (nm) e Θ é o ângulo de incidência dos raios X.

Por esta técnica foi possível determinar a composição mineralógica da amostra em análise. A correspondência de picos foi analisada pela de comparação dos difratogramas padrão dos minérios isolados, extraídos da base de dados do equipamento utilizado neste trabalho, da marca Philips, modelo X'Pert, com radiação K α do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), monitorando os ângulos de

difração 2 θ , tamanho do passo 0,02 graus de 1,5 a 30°, tempo de acumulação do sinal de 1 segundo, voltagem 40 kV e corrente de 30 mA sobre uma amostra na forma de pó.

3.2.1.9. *Identificação de grupos funcionais na superfície*

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para identificação e caracterização de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos. Essa análise foi empregada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Basicamente, o que se mede nesta análise é a fração da energia transmitida ou absorvida em relação à incidente em determinado comprimento de onda. Na FTIR é possível realizar análise de microamostras ou áreas específicas de uma amostra. O microscópio FTIR permite efetuar o exame visual e documentação da área que foi exposta à radiação infravermelha. Este poder de combinação da imagem visual com os resultados analíticos da espectroscopia FTIR confere o sucesso a esta técnica (EVORA, 2002). As análises foram realizadas utilizando-se o método da refletância difusa. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-400 cm^{-1} , e o equipamento tem precisão de 0,01 cm^{-1} .

3.2.1.10. *Medida do pHzpc e da quantidade de grupos OH ativos na superfície da lama vermelha*

O ponto de carga zero (zpc) é o ponto em que o pH das cargas superficiais do sólido se encontram neutralizadas. Quando uma superfície está em contato com soluções aquosas de pH abaixo do zpc, essa superfície adquire carga positiva devido a protonação dos grupos funcionais presentes na superfície sólida. Em contato com soluções de pH acima do zpc a superfície adquire carga negativa devido à desprotonação desses grupos funcionais. Esse valor está localizado na intersecção das curvas de titulação potenciométricas de várias concentrações de um mesmo eletrólito (ZHANG *et al.*, 2008; CHVEDOV; OSTAP e LE, 2001; ATUN e HISARLI, 2000).

Dentre os métodos para medir o ponto de carga zero de um sólido, a técnica de titulação potenciométrica é muito utilizada. Ela consiste em acompanhar os vários estágios e determinar o ponto final de um processo de titulação medida do pH. Neste método, o ponto de equivalência será revelado por uma abrupta modificação do pH. A detecção do ponto final da titulação pode ser feita com maior facilidade pela avaliação da curva de titulação, gráfico da variação do pH em função do volume de titulante adicionado, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.1.

A obtenção do pH_{zpc} foi realizada usando o método descrito por Zhang *et al.*, (2008) e Chvedov *et al.* (2001). Foi utilizado 0,13g de lama vermelha em 70 mL solução de NaCl, em concentração de 0,1 mol/L e 0,5 mol/L. Em seguida foi efetuada a titulação potenciométrica destas soluções utilizando-se HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L numa faixa de pH de 4,0 a 12,0 para evitar a decomposição da lama vermelha.

O procedimento foi executado para amostra de LB e de LC. A carga superficial foi calculada pela equação 3.4.

$$\sigma = F(C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/A; \quad (3.4)$$

em que σ é a carga superficial (Coulomb/cm²). A é área superficial em suspensão (cm²dm⁻³), C_a e C_b são as concentrações (mol/dm³) dos ácidos e bases fortes adicionados, respectivamente, e F é constante de Faraday (Coulomb/mol).

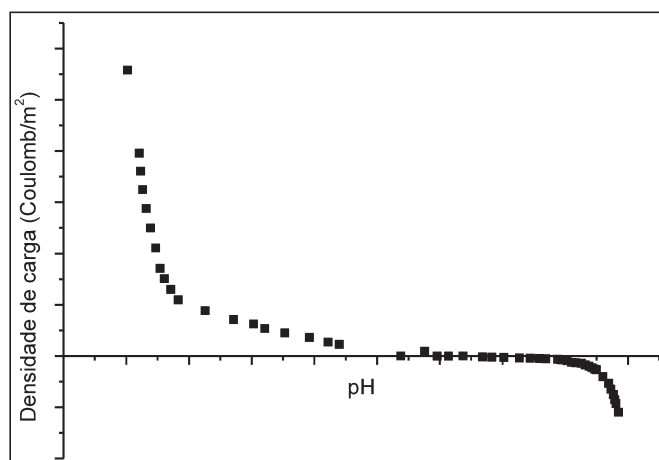
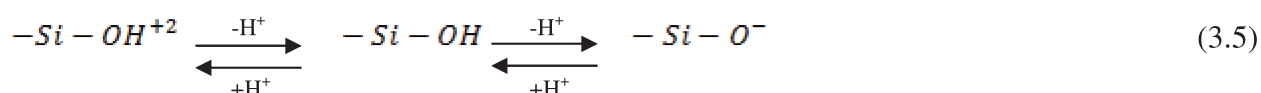


Figura 3.1 - Curva esquemática de titulação.

A superfície ativa de grupos $-\text{OH}$ na lama vermelha, é capaz de adsorver ou dessorver íons H^+ . O equilíbrio ácido base generalizado pode ser escrito segundo Zhang *et al.*, (2008), pela equação 3.5.



sendo que o átomo de Si pode ser substituído por Fe, Al, Ti, já que esses são os principais elementos presentes na lama vermelha. A adição da lama vermelha a solução de NaCl resulta em uma inflexão nas curvas de titulação dividindo a titulação em 3 zonas (ZHANG *et al.*, 2008).

Segundo Zhang *et al.*, (2008), a quantidade de grupos OH^- ativos na superfície da lama vermelha pode ser calculada pelas equações 3.6 e 3.7.

$$N_{\text{Si-OH}}^1 = \frac{\Delta n_{II}}{2m_{LV}} \quad (3.6)$$

$$N_{\text{Si-OH}}^2 = \frac{\Delta n_{II}}{2A_{LV}} \quad (3.7)$$

em que $N_{\text{Si-OH}}^1$ e $N_{\text{Si-OH}}^2$ são a quantidade total de grupos $-\text{OH}$ ativos na superfície da lama vermelha em mol/kg e em mol/m², respectivamente, Δn_{II} é a quantidade de mols de HCl consumido na Zona II, m_{LV} é a massa de lama vermelha utilizada em kg, A_{LV} é a área superficial total da lama vermelha em m² e “2” indica que as partículas de lama vermelha podem consumir duas vezes mais prótons que o total de grupos $-\text{OH}$ ativos na superfície.

3.2.2. Determinação da concentração dos compostos orgânicos.

A determinação da concentração dos compostos orgânicos foi realizada por cromatografia líquida em equipamento HPLC Shimadzu LC 10A, acoplado com injetor manual e detector UV no comprimento de onda de $\lambda = 206$ nm, com exatidão de 0,1nm. As separações foram feitas utilizando uma coluna ODS Hypersil (Thermo Scientific), com partículas de 5 μm , diâmetro interno de 4,6 mm e 250 mm de comprimento. A fase móvel utilizada foi metanol, acetonitrila e água (35:28:37 v/v) com a vazão de 1,2mL min⁻¹ e o volume injetado de 20 μL .

3.2.3. Medidas do coeficiente de difusão mássica dos compostos orgânicos no ar

O coeficiente de difusão é um valor que representa a facilidade com que cada soluto em particular se move em um determinado solvente e depende da pressão, temperatura e composição do sistema. Existem vários métodos para a determinação do coeficiente de difusão mássica na literatura, dentre eles o Método de Stefan aplica-se a determinação experimental do coeficiente de difusão em misturas gasosas binárias (A e B), no qual um dos constituintes químicos procede de uma substância líquida em evaporação. O esquema da unidade experimental é mostrado na Figura 3.2.

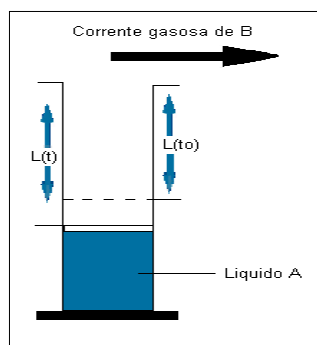


Figura 3.2 – Célula de Stefan

A célula de Stefan utilizada nesta pesquisa era constituída de um tubo de vidro de diâmetro interno $d_i = 4$ mm e comprimento $L = 400$ mm. O tubo era fixado a um suporte contendo uma escala graduada para a leitura da distância entre a extremidade superior da coluna e a interface gás-líquido (L). O experimento foi realizado em uma capela, em que a célula foi preenchida com o composto orgânico e o exaustor da capela foi ligado para simular a convecção forçada da agitação das soluções durante os experimentos. A posição do líquido e a temperatura ambiente foram lidas periodicamente no decorrer do experimento, até que o sistema atingisse o equilíbrio.

O coeficiente de difusão (D_{ab}) foi então obtido pelo do coeficiente angular do gráfico $L^2 \times t$, utilizando a Equação 3.8 (WELTY *et al.*, (1986)).

$$D_{ab} = \frac{tg \alpha \cdot \rho \cdot R \cdot T}{2 \cdot MA \cdot P \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{P^{vap}}{P}} \right)} \quad (3.8)$$

sendo α o coeficiente angular da reta, ρ a densidade do líquido, R constante universal dos gases (L. mmHg/mol.K), T a temperatura média (K), MA o massa molar do composto (mol), e P^{vap} a pressão de vapor média (mmHg) e P a pressão do sistema (mmHg).

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.3.1 Cinética de adsorção

Todos os reagentes utilizados foram grau HPLC (Sigma Aldrich), portanto não foi necessária purificação adicional. Os experimentos foram feitos em duplicata e os valores médios

considerados. O estudo de adsorção foi realizado em sistema estático agitando-se 50 mL de solução orgânica e 0,5 g de LV a 200 rpm, à temperatura ambiente (23 ± 1 °C). Alíquotas de 1mL foram retiradas da solução, nos intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos, até 300 minutos, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8% do volume total, para que não houvesse influência da concentração da solução pela redução do volume. As alíquotas eram filtradas (LEVENSPIEL, 1972) e o filtrado submetido à análise da substância orgânica em HPLC. A concentração do composto orgânico (q) em cada instante de tempo foi calculada pela equação 3.9, enquanto a percentagem de remoção (%Rem) foi calculada pela equação 3.10.

$$q(t) = \frac{V}{m}(C_0 - C(t)) \quad (3.9)$$

sendo que: q é a concentração do composto orgânico adsorvido (mmol g^{-1}), C_0 e $C(t)$ são as concentrações inicial e no instante t , em minutos, do composto orgânico (mmol L^{-1}), respectivamente. V é o volume da solução (L) e m é a massa de LV (g).

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (3.10)$$

em que: C_e é a concentração do composto orgânico no tempo de equilíbrio (mmol.L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial da solução (mmol.L^{-1}).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula, apresentados no Capítulo 2, que são expressos pelas as equações 3.11, 3.12, 3.13, respectivamente foram ajustados aos dados experimentais.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (3.11)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (3.12)$$

$$q = k_i \cdot t^{1/2} \quad (3.13)$$

em que: k_1 , k_2 e k_i são as constantes cinéticas dos modelos, q é a quantidade de orgânico adsorvido por unidade de massa de adsorvente no tempo t (mmol g^{-1}), q_e (mmol g^{-1}) é a quantidade de composto orgânico adsorvido por unidade de massa no equilíbrio.

3.3.2 Equilíbrio de adsorção

Os gráficos de isotermas de equilíbrio foram obtidos a fim de se estudar o equilíbrio do processo. Nos ensaios foram colocados em contato 100 mL da solução aquosa contendo o composto orgânico, em concentrações variando de 0,01 a 3,2 mmol/L para benzeno e tolueno, e 0,01 a 1,7 mmol/L para o xileno, com 1,0 g do adsorvente. As concentrações iniciais das soluções orgânicas e a massa de adsorvente foram escolhidas baseadas na solubilidade dos compostos orgânicos puros em água. A solução aquosa foi submetida à agitação constante de 200 rpm durante 3 horas, tempo suficiente para o equilíbrio, nas temperaturas de $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, as quais correspondem a faixa de temperatura das águas subterrâneas conforme a literatura (AIVALIOTI et al., 2012).

Ao final da adsorção, a solução foi filtrada e a concentração da solução residual foi determinada por cromatografia líquida. As concentrações e composições empregadas no estudo do equilíbrio dos sistemas de adsorção binários benzeno-tolueno, benzeno-xileno e tolueno-xileno, estão apresentadas na Tabela 3.2. As misturas foram preparadas mantendo a concentração total da solução constante e variando a composição do adsorbato em combinações percentuais de cada composto, na temperatura de $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando como adsorvente LB. A concentração máxima total escolhida foi de 1,7 mmol/L, correspondendo à máxima solubilidade do p-xileno, o qual é o composto com menor solubilidade em água entre os BTX.

Tabela 3.2 – Composição das soluções para os sistemas binários de adsorção de BTX

Concentração total da solução (mmol. L ⁻¹)	Frações	
	Componente 1	Componente 2
1,7	0	1
	0,25	0,75
	0,5	0,5
	0,75	0,25
	1	0

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM representados pelas equações 2.1, 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6, respectivamente, foram ajustados aos resultados experimentais para sistemas com monocomposto. Enquanto os modelos de Langmuir e Freundlich (Equações 2.7, 2.8 e 2.9), foram os modelos escolhidos para ajustar aos dados de equilíbrio com bicomposto.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.1.1. Capacidade de hidratação e expansão

Pelos testes de hidratação verificou-se que a lama vermelha, tanto na forma bruta como calcinada, não se expandiu em contato com a água. A Figura 4.1 mostra os resultados dos ensaios de hidratação da lama vermelha bruta (Figura 4.1A) e calcinada (Figura 4.1B) após 5, 240, e 1440 minutos, respectivamente.

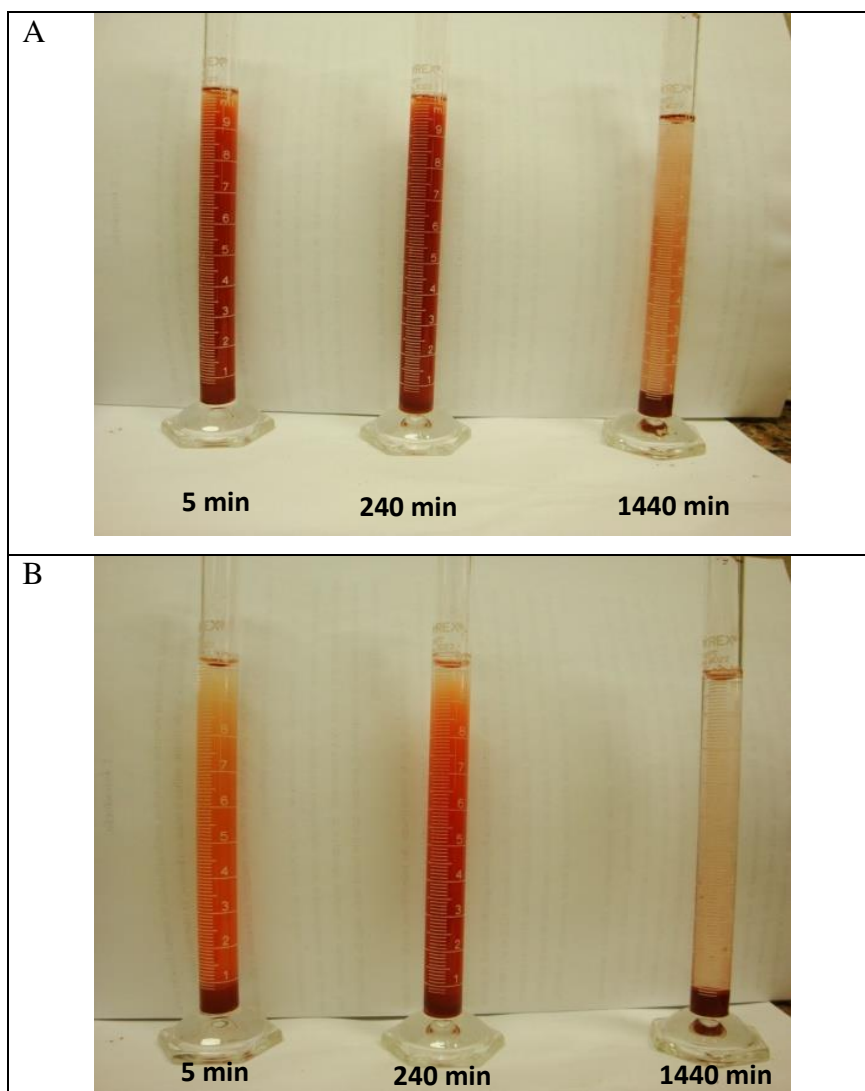


Figura 4.1 – Avaliação da hidratação da LV sendo (A) LB e (B) LC

O experimento mostrou um volume de expansão na faixa inferior a 2 mL/g, indicando uma não expansão ou não inchamento, conforme o critério de Valenzuela-Díaz (1994) apresentado na Tabela 3.1, o que confere característica hidrofóbica ao adsorvente.

4.1.2. Afinidade aos derivados de petróleo

A Figura 4.2 mostra a capacidade de adsorção dos derivados de petróleo gasolina, diesel e querosene, pela LB e LC. Observa-se que nas duas condições a LV apresenta afinidade a estes derivados, sendo que a calcinação da lama promoveu um aumento na sua capacidade de remoção destes derivados. Este resultado pode ser justificado pela modificação na estrutura do material, conforme análises das propriedades físicas, apresentadas neste capítulo.

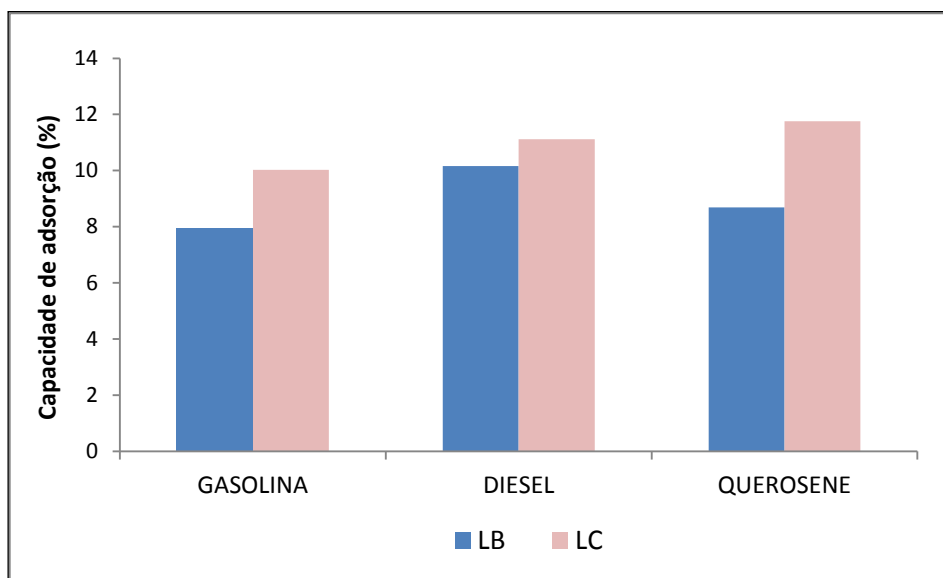


Figura 4.2 – Compatibilidade da lama vermelha aos derivados de petróleo.

Na Figura 4.2 verifica-se ainda que a afinidade é diferenciada entre os compostos para cada material, no caso, para LB a ordem de afinidade é diesel > querosene > gasolina e para LC tem-se querosene > diesel > gasolina. Nessa última a ordem se mostra melhor definida, contudo, a variação na remoção é pouco significativa.

4.1.3. Determinação da área superficial, tipo de distribuição e tamanhos de poros

A Figura 4.3 mostra a distribuição do diâmetro de poros obtida por fisissorção de nitrogênio, pelo método de BET, verifica-se que esta se encontra na faixa de mesoporos (2 a 50 nm), sendo que o número de mesoporos aumenta com o processo de calcinação (IUPAC, 1994). Os resultados das análises pelos dois métodos (BET e EGME) estão apresentados na Tabela 4.1. O aumento da área superficial na lama calcinada pode ser explicado pela perda de compostos como água e descarbonatação da calcita, perda também verificada na análise termogravimétrica.

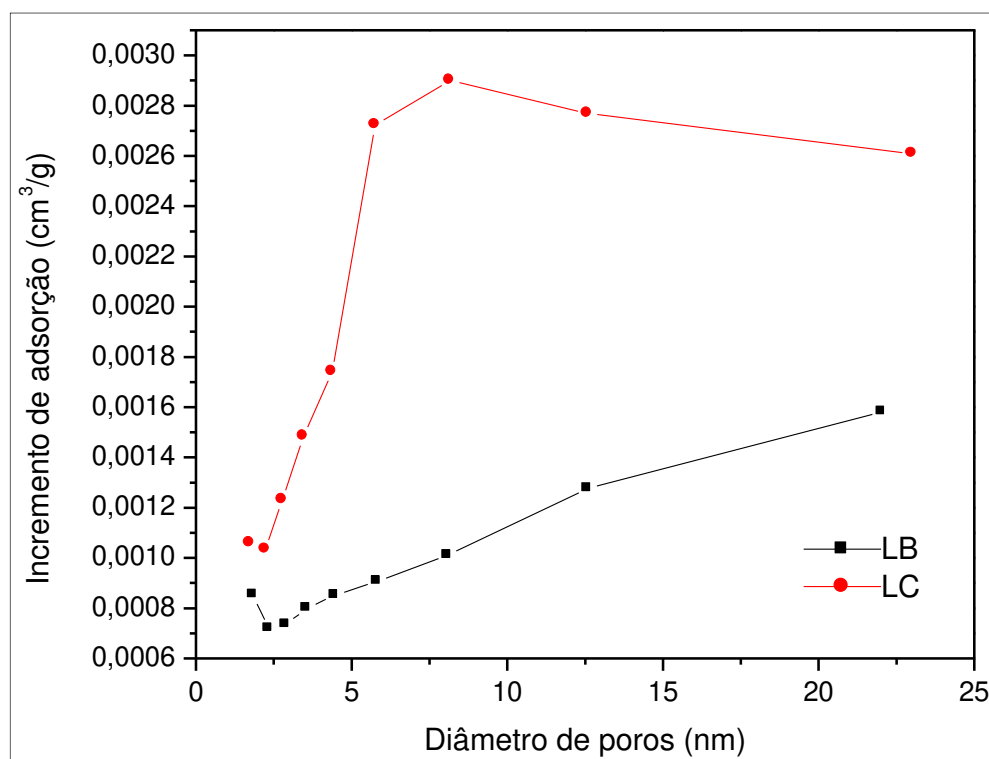


Figura 4.3 - Distribuição do diâmetro de poros da lama vermelha bruta e calcinada.

Tabela 4.1 - Área superficial pelo método de BET e EGME.

Adsorvente	Método BET			Método EGME
	Área superficial específica (m ² /g)	Área de microporos* (m ² /g)	Volume de microporos* (cm ³ /g)	Área superficial específica total (m ² /g)
Lama Bruta	8,2 ± 0,3	0,8	0,0004	4930,9
Lama Calcinada	13,1 ± 0,3	0,3	0,0001	5287,9

* Resultados obtidos pelo t-método (BOER *et al.*, 1966).

A grande divergência desses resultados em relação à área específica obtida pelo método de BET (fisissorção de N₂) se deve ao fato de que no EGME ocorre a penetração nas intercamadas do material. Portanto este último mostra a área da lama vermelha em solução, de interesse neste estudo visto que no processo de adsorção a lama vermelha estará em meio aquoso com a solução do composto orgânico. Na literatura, os trabalhos de Sushil *et al.*, (2010), Yadav *et al.*, (2010), e Sushil e Batra, (2012), utilizando lamas vermelhas brutas de indústrias indianas, obtiveram valores na ordem de 11,6 m²/g, 10,8 m²/g e 11,55 m²/g, respectivamente. No trabalho de Balakrishnan *et al.*, (2009) foram obtidos valores na faixa de 8 m²/g. Resultados de área superficial específica total utilizando EGME para lama vermelha, não foram encontrados na literatura.

4.1.4. Avaliação de distribuição de tamanhos e tipo de poros

Os resultados da distribuição de poros conforme a variação do volume de intrusão de mercúrio para as lamas bruta e calcinada estão mostradas na Figura 4.4. Os valores de diâmetro médio de poros e porosidade das amostras estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados obtidos pela porosimetria ao mercúrio.

Lama	Diâmetro médio de poros - d_{po} (nm)	Porosidade (v/v, %)
Bruta	390	69
Calcinada	1619	55

Na porosimetria de mercúrio ocorreu uma faixa de maior volume para diâmetro de poros (d_{po}) entre 100 e 3000nm para LB e LC, respectivamente. Essa faixa de porosidade está de acordo com trabalhos como os de Montanaro *et al.* (2001) (porosidade 50,2%) e López *et al.* (1998) ($d_{po} = 300$ nm). Na lama calcinada ocorre também incremento do volume entre 3000 e 100.000 nm. Nesse equipamento a incerteza varia em 1% na faixa de diâmetros acima de 6 nm e 0,1% entre 0,005 nm e 6 nm. Esses resultados confirmam que o tratamento térmico promove uma modificação significativa na estrutura do material. Isso também é confirmado pelo aumento da área superficial da LC, determinada pelos dois métodos. Aumento dessa ordem, após a calcinação pode ser observado nos trabalhos de Altundogan e Tumen (2003) e Hanahan *et al.* (2004), nos quais a lama vermelha tem aumento de aproximadamente 40% de área superficial após o tratamento térmico. Essas modificações são confirmadas com os resultados da análise de Difração de raios X.

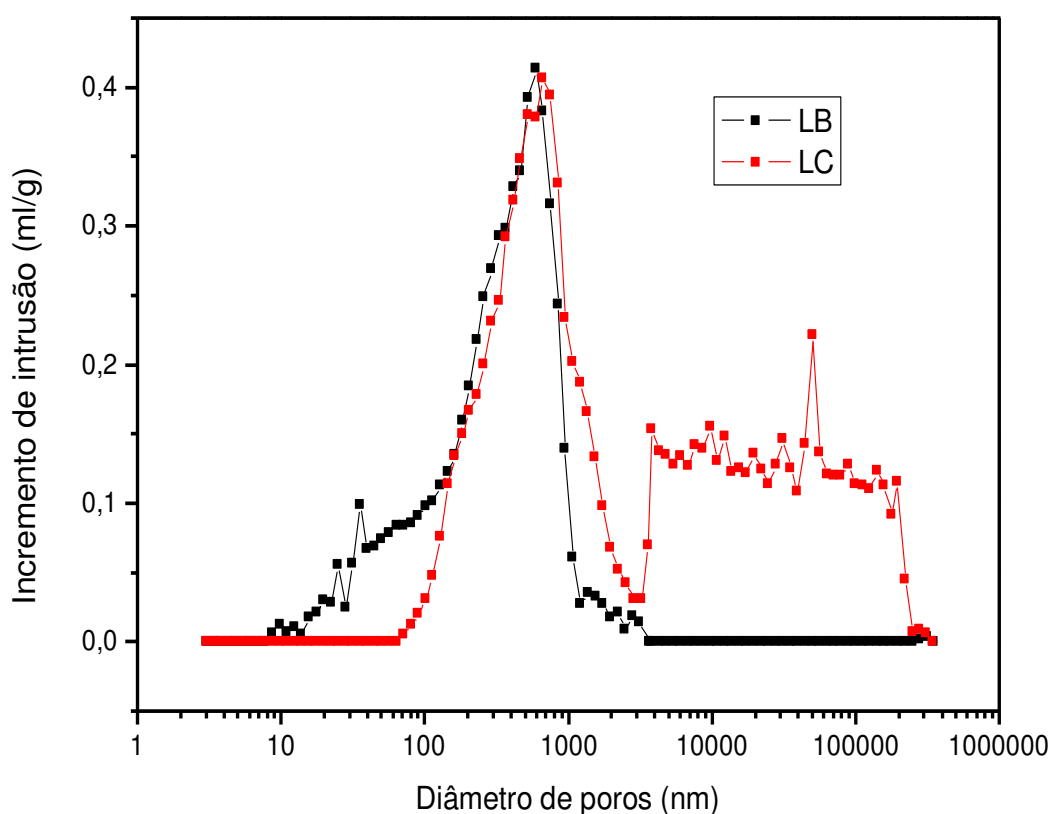


Figura 4.4 - Distribuição dos tamanhos de poros para LB e LC.

4.1.5. Morfologia e composição química

As micrografias apresentadas na Figura 4.5 correspondem às amostras LB e LC. Observou-se que as partículas tem tamanho homogêneo, e que ocorreu apenas uma mudança na granulação superficial das amostras após a calcinação. Entretanto não foi possível confirmar a formação de poros em nenhuma das imagens.

A Figura 4.6 mostra a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDX) das amostras estudadas e a Tabela 4.3 mostra o resultado obtido por EDX para todos os elementos, sendo que os valores correspondentes ao oxigênio foram excluídos, pois sua alta concentração pode mascarar os resultados reais dos outros elementos, porém como a lama vermelha é constituída de uma mistura de óxidos, é possível considerar que os elementos químicos observados na análise compõem grupos oxigenados como Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e Fe_2O_3 , essas ligações podem ser confirmadas pela análise de FTIR.

Quantidades representativas de Ferro foram encontradas em todas as amostras (32% para LB; 23% para LC), e é este elemento o responsável pela coloração avermelhada do material. Além disso, outros elementos como os compostos de alumínio também são encontrados nas amostras (10,5% para LB e 8,7% para LC), isso porque mesmo após o refinamento químico e intemperismo sofridos pela lama após sua formação e disposição, alguns minerais restantes permanecem estáveis e não reativos (HANAHAN *et al.*, 2004). Valores de cálcio são verificados em 0,6% e 2,2% para LB e LC, além de traços de titânio. No processo de produção da bauxita, no qual é gerada a lama vermelha, ocorre adição de soda (NaOH), sendo estes compostos arrastados para a lama durante a lixiviação, com isso são justificados os valores de sódio nas lamas bruta e calcinada de 8,04% e 6,94%, respectivamente. A diminuição dos valores para os elementos após a calcinação pode ser, segundo Wang et al. (2006), devido à decomposição térmica de alguns grupos oxigenados ou grupamentos hidroxila ligados à esses elementos.

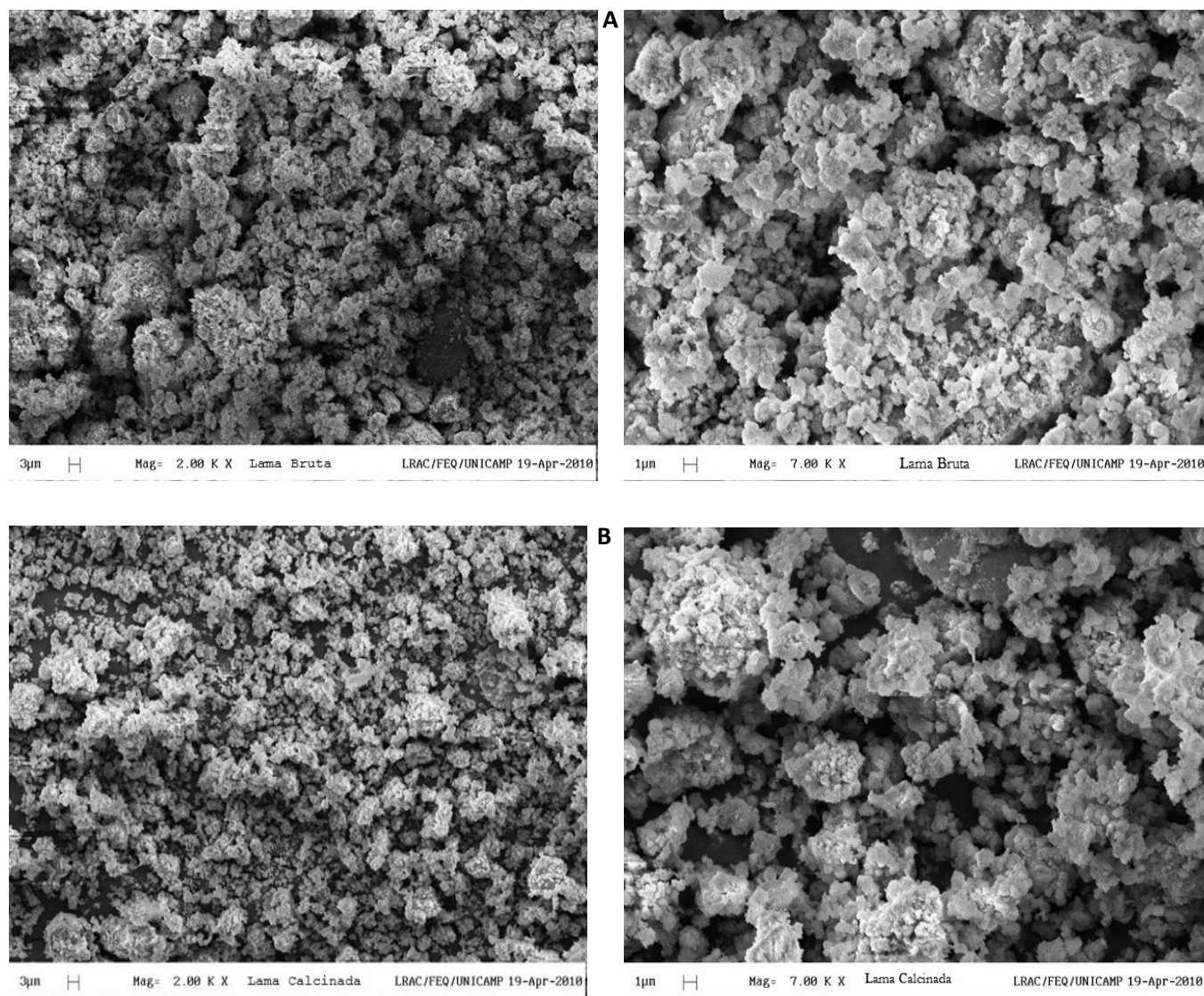
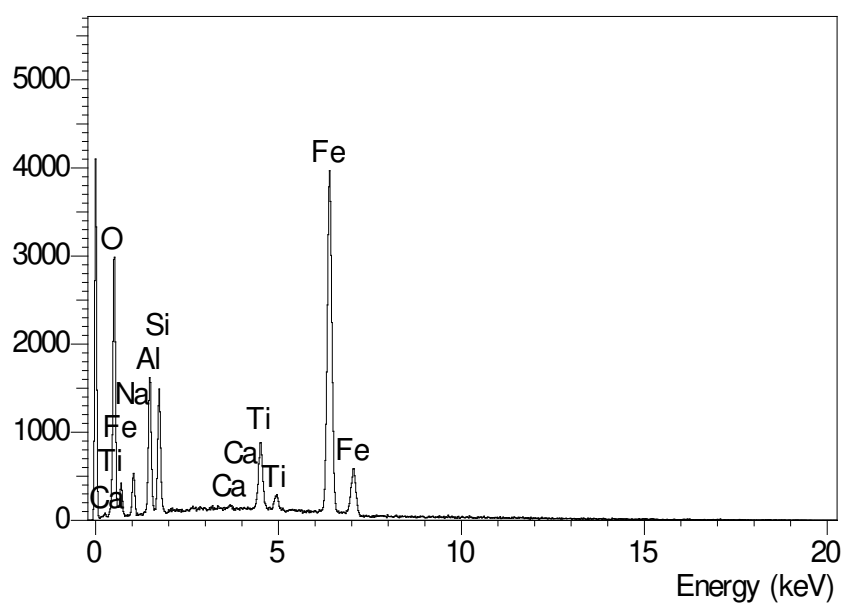


Figura 4.5 - Micrografias com aumento 2000 e 7000 vezes; respectivamente para (A) LB e (B) LC.

(a)



(b)

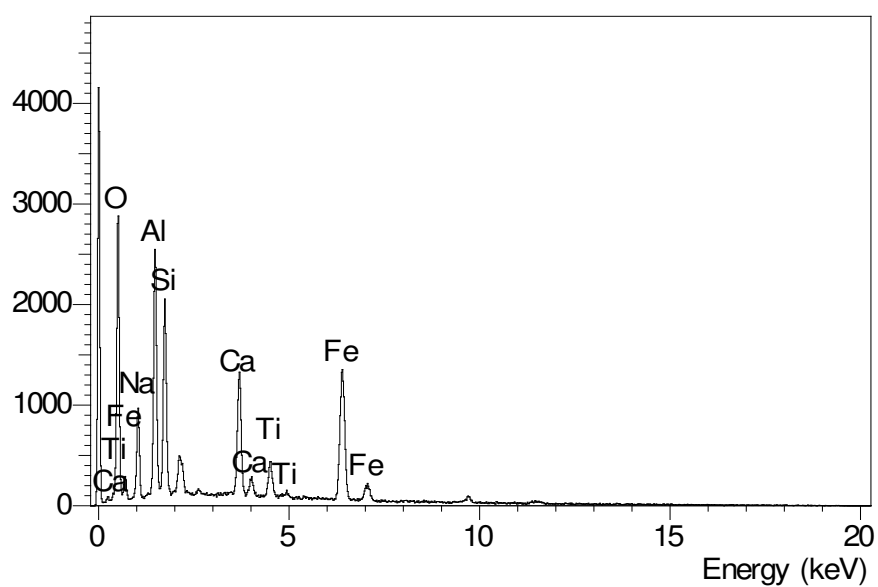


Figura 4.6 – Difratogramas EDX de (a) LB e (b) LC.

Tabela 4.3 – Percentual de elementos na LB e LC obtidos por EDX

Elemento	Lama Bruta	Lama Calcinada
	%	%
Na	8,04	6,94
Al	10,50	8,70
Si	7,94	13,68
Ca	0,59	2,20
Ti	3,54	4,93
Fe	32,04	23,54

4.1.6. Massa específica

A massa específica da lama bruta (LB) teve valor médio de 2,9158 g/cm³ e a lama calcinada (LC) foi de 2,9115 g/cm³. Esses valores estão próximos dos obtidos por Nadaroglu *et al.* (2010) (2,85 g/cm³).

4.1.7. Composição mineralógica

Na Figura 4.7, são mostrados os difratogramas da lama bruta e lama calcinada, no qual se identifica a fase cristalina da sodalita, por meio dos picos correspondentes às distâncias de 0,368 nm e 0,638 nm, e das fases das substâncias hematita (0,27 nm e 0,251 nm), goetita (0,416 nm e 0,156 nm), gibbsita (0,48 nm e 0,437 nm) e quartzo (0,335 nm). Essas fases minerais foram identificadas também no trabalho de Mercury *et al.* (2010). Não sendo constatada a presença de cancrinita nem de caulinita, como nos trabalhos de Nadaroglu *et al.* (2010). As diferenças nos percentuais da composição química e das fases cristalinas entre lamas vermelhas são atribuídas à composição da bauxita, do processo e eficiência na produção da alumina, no qual a lama é gerada.

Pelo difratograma da lama calcinada, verifica-se uma diminuição da intensidade do pico correspondente à sodalita. Castaldi *et al.* (2008) constataram que a estrutura cristalina da sodalita permite a formação de canais largos, os quais podem acomodar cátions ou moléculas de água. Com a calcinação há a evaporação da água e consequente diminuição do pico. O aumento da intensidade dos picos de hematita ocorreu provavelmente porque a calcinação leva à oxidação do ferro, o que pode ser confirmado pelo aumento da coloração vermelha característica de compostos de Ferro. Foi observado o surgimento de alguns picos, destacando-se os

correspondentes às distâncias de 0,33 nm e 0,16 nm, que evidenciam a formação de caulinita após a calcinação. Sendo assim, apesar da lama vermelha não ser considerada um mineral, ela se comporta como uma argila devido à composição similar das fases cristalinas.

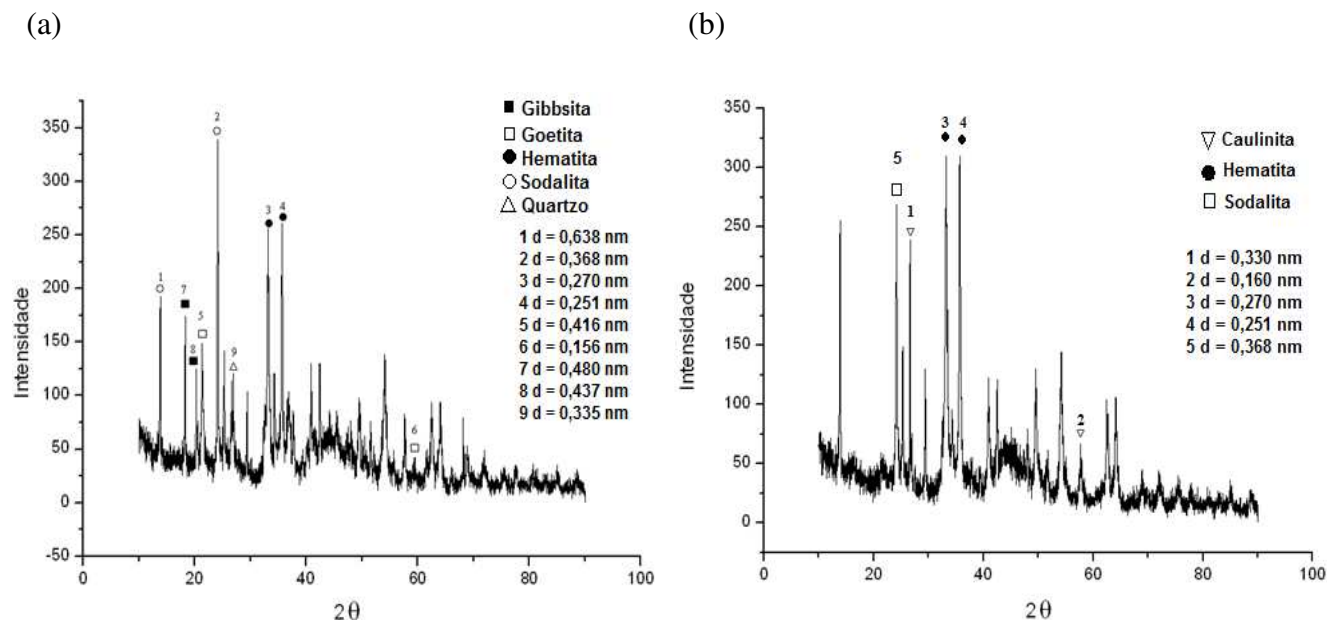


Figura 4.7 - Difratomogramas da lama (a) bruta e (b) calcinada.

4.1.8. Perda de massa e orgânicos

Na Figura 4.8 estão apresentados os resultados da análise de perda de massa da LB e LC. Pode-se observar uma perda bastante significativa na faixa de temperatura de 240 °C a 350 °C. Segundo Atasoy (2005), esta redução é atribuída à perda de umidade presente na amostra, em decorrência das moléculas de água oclusas no interior da estrutura do aluminossilicato. Outra perda foi observada na faixa de temperatura de 620 °C a 700 °C, aproximadamente. Essa perda pode ser atribuída à descarbonatação da calcita conforme Liu *et al.* (2007) e Neumann *et al.* (2004), e por isso é mais significativa após a calcinação. Esse resultado pode também ser observado na análise dos grupos funcionais pela técnica de FTIR. Além disso, na LB é possível observar um pico menor na faixa de 900 °C a 950 °C, que corresponde a perda de CO₂ segundo Sglavo *et al.* (2000) ou a perda de espécies voláteis no interior da sodalita (RIVAS MERCURY *et al.*, 2010).

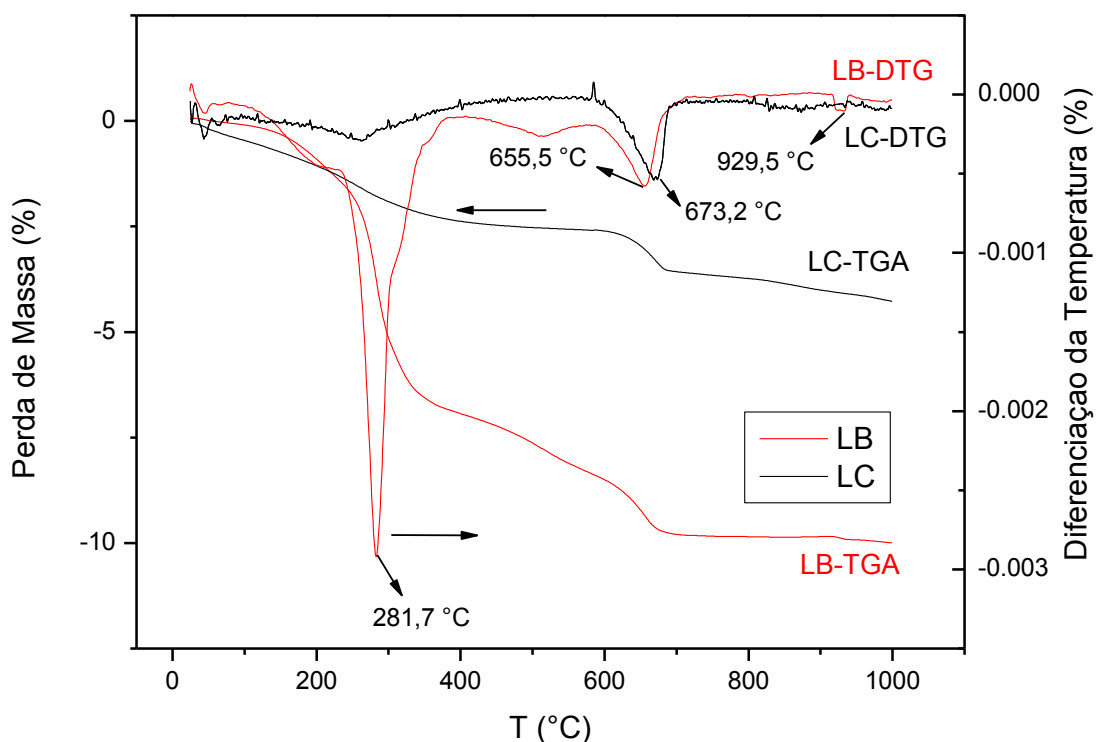


Figura 4.8 - Análise Termogravimétrica da LB e LC.

Os resultados da análise calorimétrica estão mostrados na Figura 4.9. Observou-se que a diferença entre a energia aplicada às amostras de LB e LC e ao material de referência na faixa de temperatura entre 200 °C a 250°C, que corresponde a umidade livre da amostra ou a evaporação da água adsorvida fisicamente (LIU *et al.*, 2007). Na LB uma segunda faixa está situada entre 290 °C a 370 °C e é bastante representativa, e se atribui a perda de água quimicamente adsorvida na amostra (LIU *et al.*, 2007) e a decomposição da gibisita (RIVAS MERCURY *et al.*, 2010). Esta conclusão é coerente com os resultados obtidos na análise termogravimétrica, na qual se verificou perda de massa da amostra aproximadamente à mesma temperatura. A análise não revelou os mesmos resultados que foram obtidos para a análise termogravimétrica, pois nesta as mudanças significativas ocorreram em temperaturas superiores a 500 °C, faixa que não foi abordada na análise de DSC.

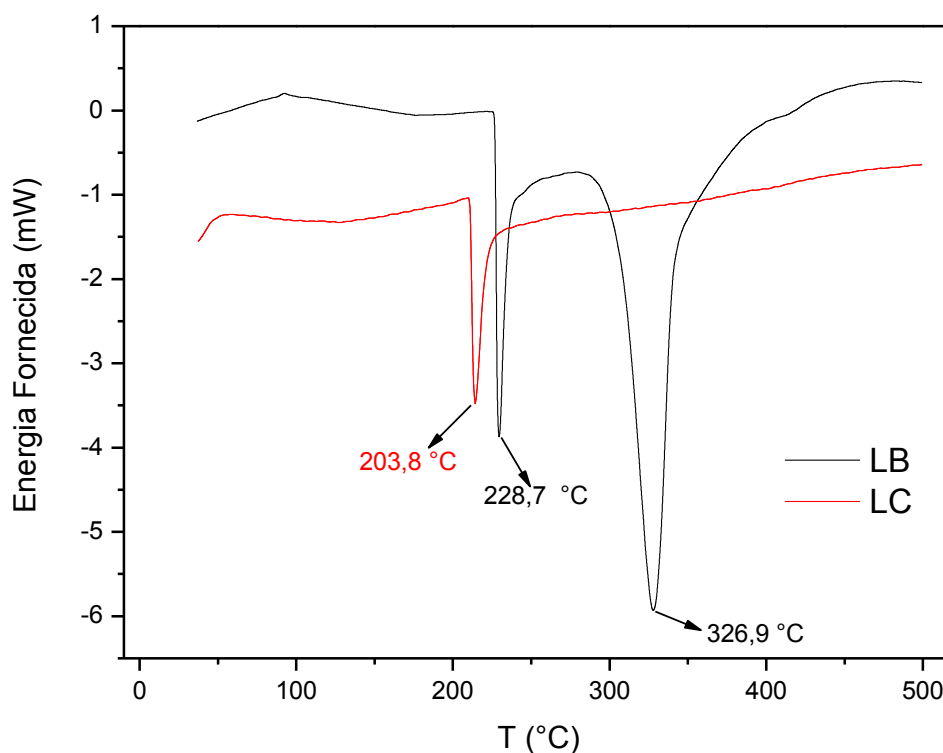


Figura 4.9 - DSC para a Lama Bruta e Lama Calcinada.

4.1.9. Grupos Funcionais

A Figura 4.10 mostra o espectro de FTIR das lamas bruta e calcinada. Pode se observar que a diferença entre os espectros dos materiais ocorre nos picos correspondentes às bandas de absorção 1732 cm^{-1} que, segundo Castaldi *et al.* (2010), é atribuída às moléculas de água oclusas no interior da estrutura do aluminossilicato e o pico em 847 cm^{-1} que indica a presença de carbonato de cálcio (YADAV *et al.*, 2010), presentes na amostra de LB e que com a calcinação na temperatura de $T=550\text{ °C}$ não foram detectados. Nos dois espectros é possível observar aparecimento da banda de absorção 3349 cm^{-1} correspondente a ligação de grupos hidroxilas (OH), podendo ser atribuído à presença de água nos materiais (GÖK *et al.*, 2007), ou da própria alcalinidade do processo Bayer. A ligação de Fe-O, observada na LB e LC, corresponde ao pico em 1646 cm^{-1} (SUSHIL e BATRA, 2012). A banda de 1453 cm^{-1} confirma a presença de CaO, em ambos os adsorventes (LIU *et al.*, 2011; GÖK *et al.*, 2007;). A banda 990 cm^{-1} pode ser

atribuída a ligação de Si–O–Al e é observada nos dois espectros (GÖK *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2011; SUSHIL e BATRA, 2012).

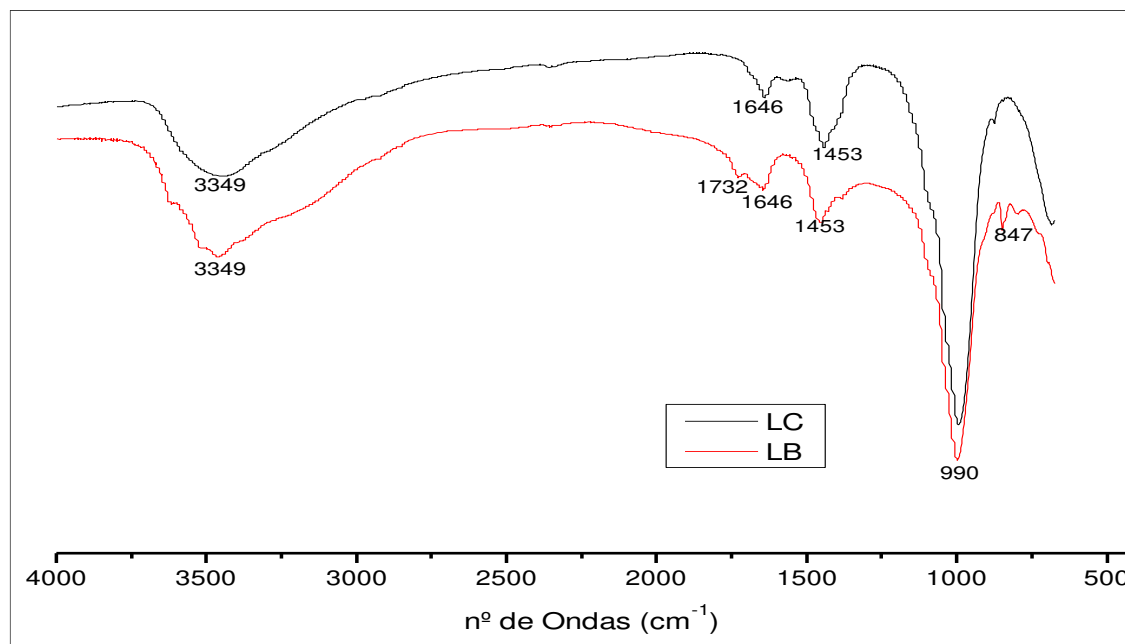


Figura 4.10 - Espectro de FTIR da LB e LC.

4.1.10. Medida do pHzpc e da quantidade de grupos OH ativos na superfície da lama vermelha

As curvas de titulação potenciométrica para a LB e LC apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente, mostram a resposta da suspensão de lama vermelha às mudanças nos valores de pH pela adição de ácido e base, no caso 0,1 mol/L e 0,5 mol/L de NaCl. O pH do ponto inicial para todas as titulações reflete a quantidade de OH⁻ livre no volume de solução no início da titulação, para a lama vermelha este pH ($8,5 < \text{pH} < 9,5$) corresponde a quantidade de OH⁻ retida na lama e liberada no equilíbrio durante a agitação. Como pode ser visto nas Figuras 4.11 e 4.12, a adição de HCl à solução de NaCl resulta numa pequena inflexão na curva de titulação, a qual se divide em duas zonas. Na primeira zona, a diminuição do pH é devido exclusivamente ao consumo de prótons para neutralizar os íons OH⁻ livres na solução de NaCl, pois estes íons apresentam mais mobilidade e acessibilidade e com isso são consumidos primeiro na titulação. Esta diminuição rápida do pH ocorre entre 6,5 e 5,0. Após esse período, os grupamentos Si–O⁻ e Si–OH, formam Si–OH e Si–OH⁺², respectivamente, nesta zona todo HCl adicionado foi

consumido pela superfície ativa da lama durante a titulação, por isso o valor de pH permanece constante.

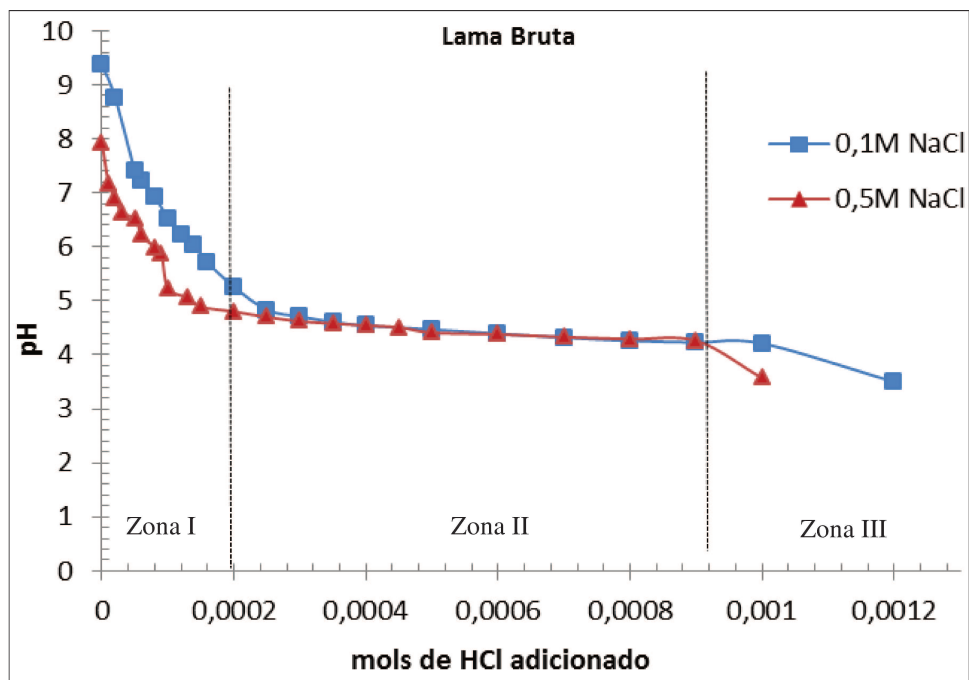


Figura 4.11 – Curva de titulação potenciométrica da lama vermelha bruta

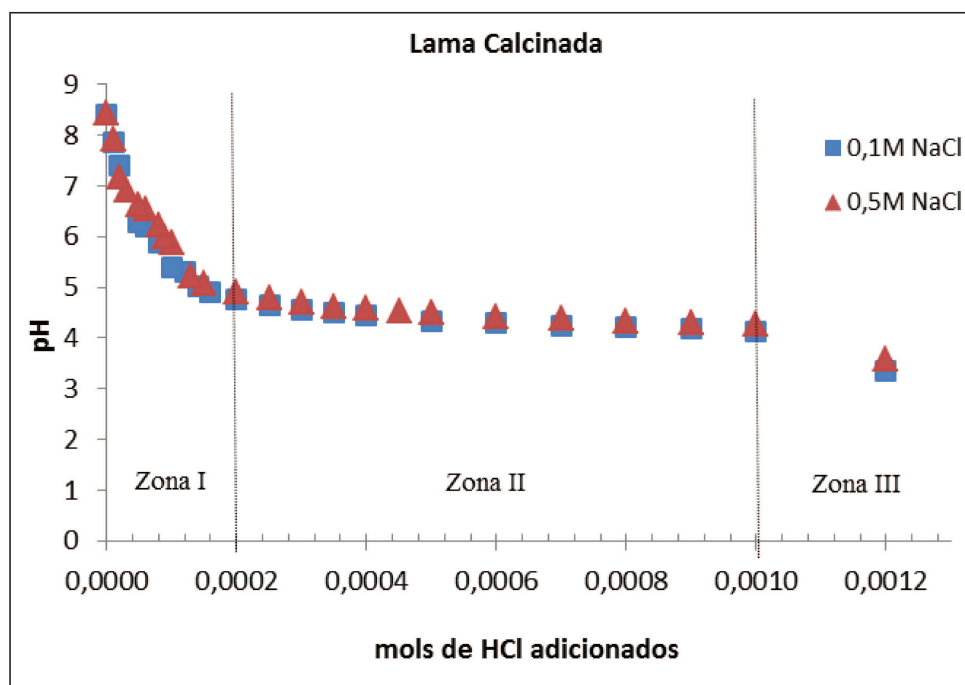


Figura 4.12 – Curva de titulação potenciométrica da lama vermelha calcinada

A passagem da zona I para II e da zona II para III corresponde respectivamente ao início e final da titulação potenciométrica, sendo assim, a quantidade total de grupos OH^- ativos na superfície da lama são calculados na zona II, conforme as equações 3.4 e 3.5, e os seus resultados estão mostrados na Tabela 4.4. Na zona III, a diminuição do pH é devido ao acúmulo de prótons após adição de HCl.

Tabela 4.4 - Quantidade total de grupos OH^- ativos na superfície lama vermelha.

Lama Vermelha	Quantidade total de grupos OH^- ativos na superfície	
	Mol/kg	Mol/m ²
Bruta	2,99	$3,66 \times 10^{-4}$
Calcinada	2,96	$2,27 \times 10^{-4}$

Com os resultados das titulações potenciométricas e Equação 3.1 foram obtidas as curvas de densidade de cargas em função do pH da solução, como mostrado na Figura 4.13, o pH_{ZPC} encontrado foi de 8,3 para LB e 7,83 para LC, estes valores, mostrados na Tabela 4.5, estão de acordo com os encontrados na literatura por Zhang *et al.*, 2008 e Atun *et al.*, 2000.

Tabela 4.5 - Valores de pH_{ZPC} das lamas vermelhas

Lama Vermelha	pH
Bruta	8,30
Calcinada	7,83

Nos ensaios de adsorção dos BTX foi possível observar que o pH médio da suspensão de lama e BTX foi de aproximadamente 10,5 e 9,3 para LB e LC, respectivamente, deixando a suspensão em lama bruta no início da faixa de densidade de carga negativa e a lama calcinada na faixa neutra. Esse resultado contribuiu para a maior adsorção na LB devido à interação do grupamento metila (CH_3) presente nas moléculas de tolueno e xileno, ou H^+ do benzeno, com a carga negativa da superfície da lama. No caso da LC, na qual a carga é neutra, a adsorção pode ter ocorrido somente por meio de ligações químicas sem a contribuição do pH da superfície (Chevdov *et al.*, 2001).

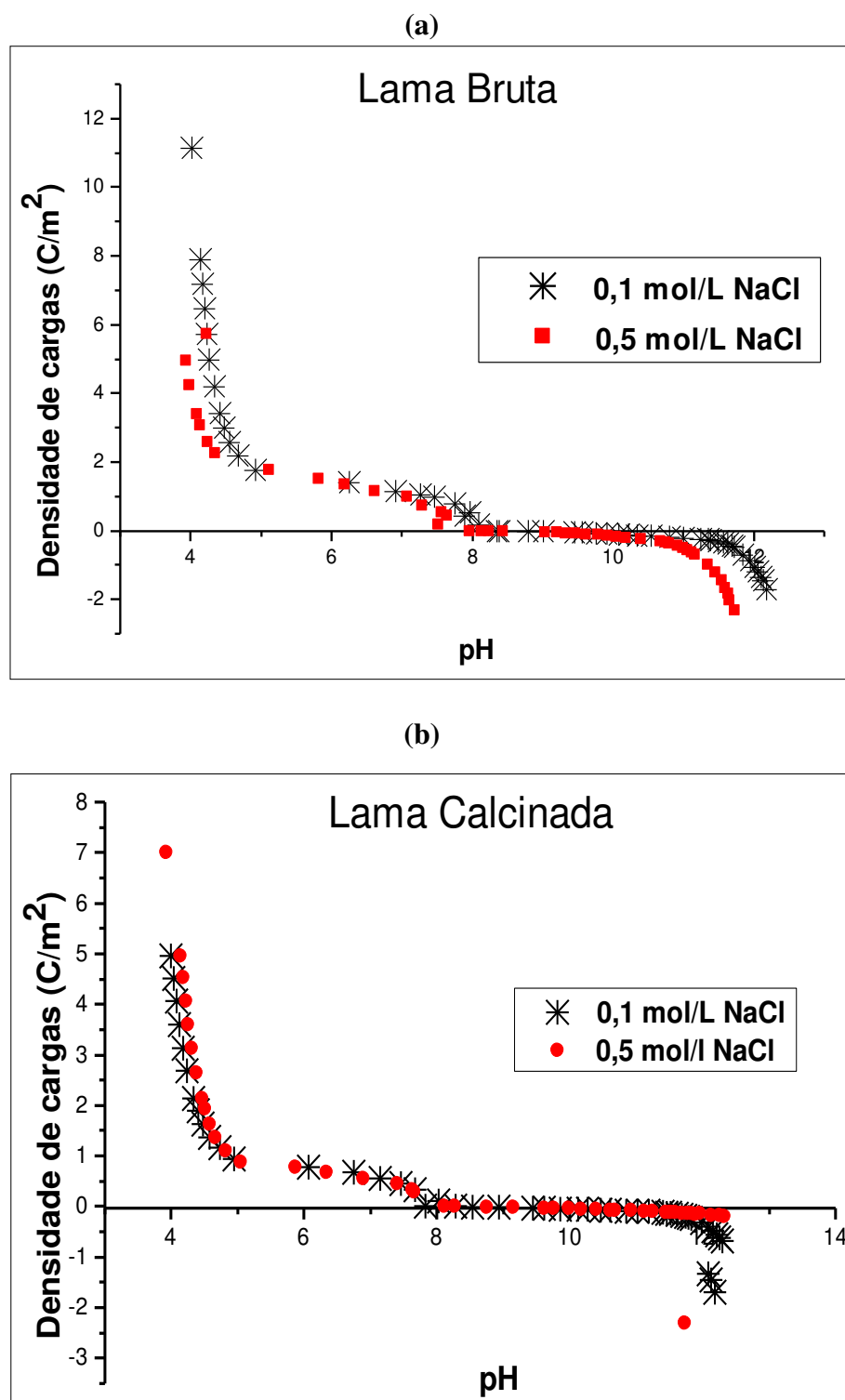


Figura 4.13 – Densidade de carga superficial para (a) LB e (b) LC.

4.2. Medidas do coeficiente de difusão mássica dos compostos orgânicos no ar

Os resultados do coeficiente de difusão dos compostos orgânicos no ar estão mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Coeficiente de difusão mássica no ar pelo método de Stefan

Composto	$D_{ab} \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Benzeno	$2,01. 10^{-5}$
Tolueno	$1,41. 10^{-5}$
Xileno	$3,22. 10^{-5}$

Esse experimento teve o objetivo de se avaliar a da quantidade de BTX evaporada durante um dado tempo. Para as 3h nos experimentos realizados, e considerando somente a área do erlenmeyer em contato com a superfície externa como a área de evaporação ($A = \pi.r^2$), tem-se a evaporação correspondente a $1,52.10^{-7}$ cm, $1,24.10^{-7}$ cm e $2,24.10^{-7}$ cm de benzeno, tolueno e xileno, respectivamente durante todo o experimento. Sabendo que a altura do líquido no frasco era de 3 cm, estimou-se que o percentual evaporado durante o experimento correspondeu a valores menores de 5% do volume total utilizado.

4.3. Cinética de Adsorção

Foram realizados experimentos para avaliação das curvas de cinética de remoção de benzeno, tolueno e xileno na concentração de 1,28 mmol/L para os três compostos, na condição monocomposto. Os valores para as concentrações dos compostos BTX foram definidos com base nas metodologias de Luz (2009) e Schneider (2008). O primeiro estudou a adsorção de compostos fenólicos e o segundo a remoção de BTX presentes em efluentes petroquímicos, em ambos os trabalhos, carvão ativado foi o adsorvente.

A Figura 4.14 mostra o percentual de remoção dos compostos orgânicos para os dois tipos de lama vermelha.

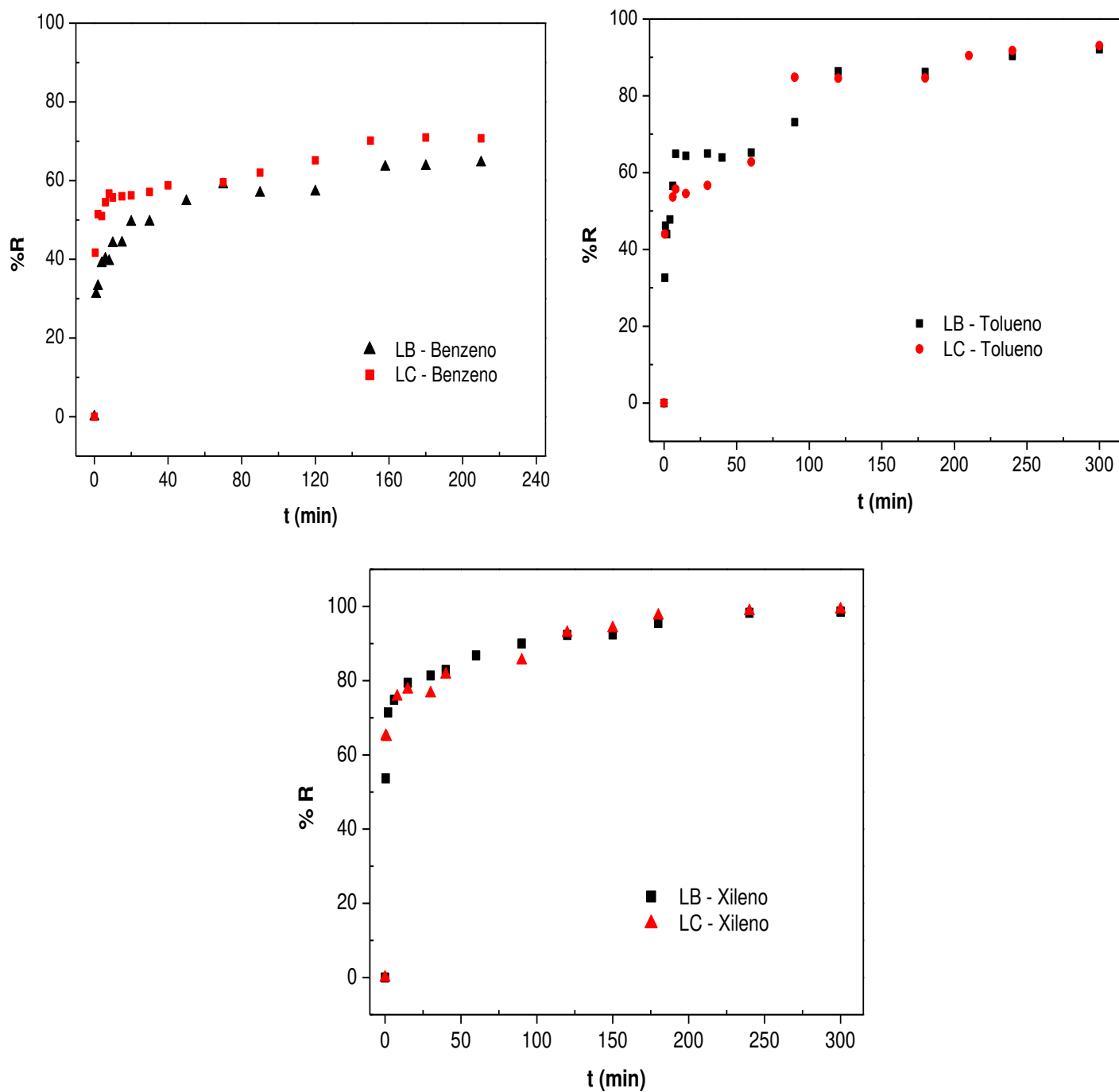


Figura 4.14 – Cinética de remoção de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno, para LB e LC, $C_0 = 1,28 \text{ mmol/L}$.

Pelos resultados obtidos pode-se verificar na Figura 4.14 que a remoção dos compostos orgânicos ocorreu de forma rápida, necessitando de aproximadamente 2 h de tempo de contato entre as fases para que os sistemas alcançassem o equilíbrio.

Nas Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9, estão apresentados os valores das constantes cinéticas e dos coeficientes de determinação (R^2) dos modelos. As Figuras 4.15 e 4.16 mostram a cinética de remoção dos compostos orgânicos e o ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem aos resultados experimentais.

Tabela 4.7 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de benzeno.

Material	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
	q_e (mmol/g)	k_1 (g/mmol)	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
LB	$0,074 \pm 0,003$	$0,282 \pm 0,070$	0,742	$0,079 \pm 0,003$	$6,172 \pm 0,023$	0,869
LC	$0,079 \pm 0,002$	$2,192 \pm 0,676$	0,834	$0,081 \pm 0,002$	$34,8 \pm 0,955$	0,886

Tabela 4.8 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de tolueno.

Material	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
	q_e (mmol/g)	k_1 (g/mmol)	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
LB	$0,090 \pm 0,004$	$1,016 \pm 0,338$	0,709	$0,099 \pm 0,004$	$6,067 \pm 0,02$	0,843
LC	$0,095 \pm 0,003$	$0,657 \pm 0,161$	0,832	$0,101 \pm 0,003$	$8,812 \pm 0,01$	0,914

Tabela 4.9 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de xileno

Material	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
	q_e (mmol/g)	k_1 (g/mmol)	R^2	q_e (mmol/g)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
LB	$0,108 \pm 0,003$	$1,826 \pm 0,003$	0,909	$0,112 \pm 0,002$	$21,918 \pm 0,045$	0,944
LC	$0,107 \pm 0,004$	$1,498 \pm 0,529$	0,858	$0,111 \pm 0,003$	$16,449 \pm 0,004$	0,903

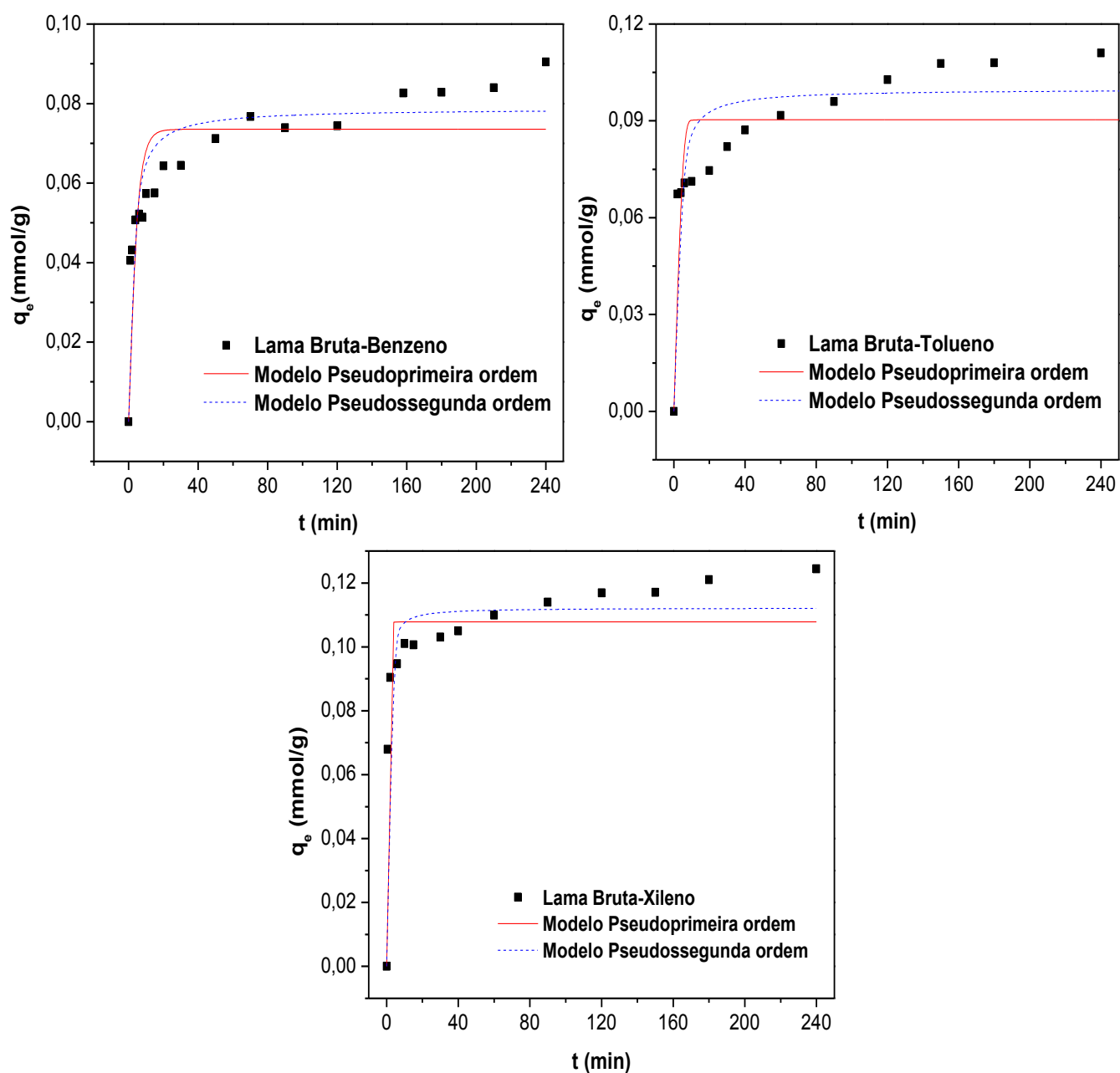


Figura 4.15 – Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para LB-benzeno, LB-tolueno e LB-Xileno.

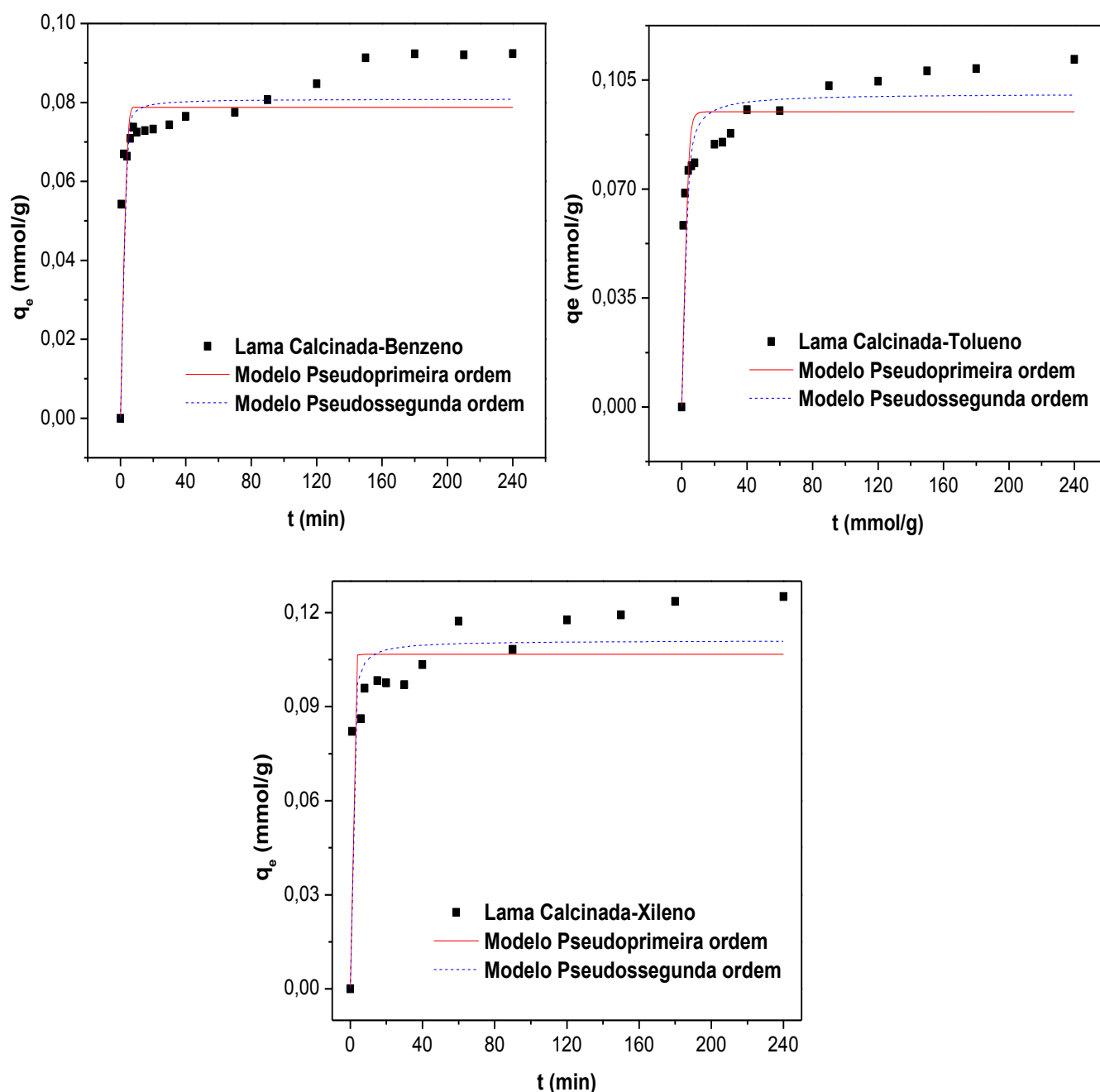


Figura 4.16 – Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para LC-benzeno, LC-tolueno e LC-Xileno.

Pode-se verificar nas Tabelas 4.7 a 4.9 e nas Figuras 4.15 e 4.16 que os modelos utilizados se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais sendo que o modelo de pseudossegunda ordem melhor representou a cinética em lama vermelha para todos os compostos, isto é, os

valores de concentração de equilíbrio na fase sólida q_e estimados por este modelo, são mais próximos dos resultados experimentais.

Esse modelo também foi representativo no trabalho de Luz (2009), utilizando carvão ativado para remoção de BTX. Liang e Chen (2010) avaliaram a remediação de benzeno por carvão ativo e tanto o modelo de pseudoprimeira ordem como de pseudossegunda ordem se ajustaram aos dados experimentais, porém o modelo de pseudossegunda ordem apresentou valores do coeficiente de determinação maiores, esses autores atribuem aos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente um papel fundamental nas interações eletrostáticas com o adsorbato, e com isso, o comportamento mais adequado corresponde ao modelo de pseudossegunda ordem, o qual envolve forças de valência por meio do compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorbato. Aivalioti, Vamvasakis e Gidarakos, (2010) também obtiveram como melhor ajuste cinético o modelo de pseudossegunda ordem ao estudarem a adsorção de BTEX e MTBE em diatomitos brutas e modificadas termicamente, e afirmaram que esse modelo pode ser utilizado para qualquer sistema BTEX-diatomito, nas mesmas condições experimentais, porém seria necessária uma avaliação dessa afirmativa na aplicação em uma barreira reativa piloto num sítio real.

Os ajustes do modelo cinético de difusão intrapartícula são mostrados na Figura 4.17. Este modelo assume que a adsorção é controlada por 3 estágios: (I) estágio linear que começa com uma difusão rápida na superfície externa da partícula; (II) estágio linear que começa com uma adsorção gradual, no qual a difusão intrapartícula é a etapa determinante e (III) estágio final no qual começa o equilíbrio e quando a difusão intrapartícula diminui devido ao aumento da concentração do soluto na solução.

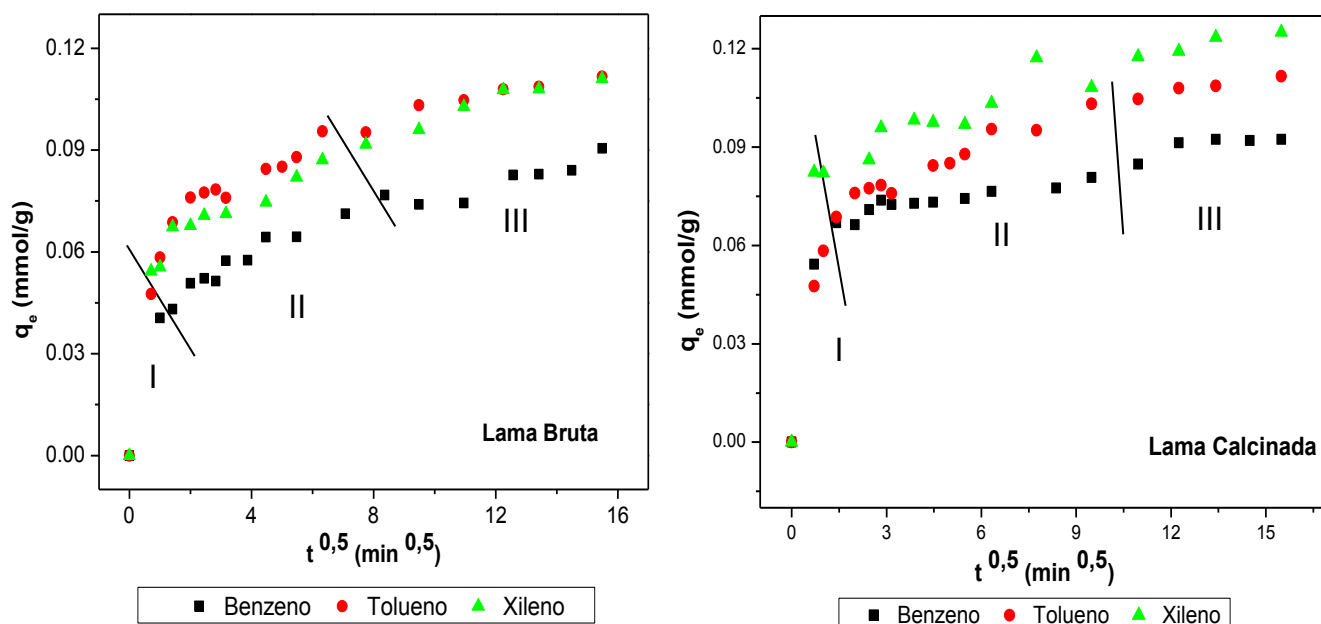


Figura 4.17 - Cinética de difusão intrapartícula para a adsorção dos compostos orgânicos para LB e LC.

Pela Figura 4.17, verifica-se que o primeiro estágio da adsorção se completa em menos de 5 minutos de experimento. O segundo estágio mostra uma relação linear, em que para todos os casos os dados não passam pela origem, indicando que a difusão externa não é a etapa controladora do processo. Porém a linearidade dessa etapa indica que a difusão intrapartícula pode ser uma etapa limitante do processo. O terceiro estágio é um processo lento devido ao baixo gradiente de concentração. Na determinação do valor de k_i foram feitos os cálculos na faixa linear, isto é, no segundo estágio. Os valores de k_i e dos coeficientes de determinação linear estão mostrados na Tabela 4.10, sendo possível observar que os valores da constante de difusão intrapartícula k_i aumentam na ordem xileno < benzeno < tolueno para LB e xileno < tolueno < benzeno para LC, essa tendência é a mesma encontrada para os valores da constante de pseudossegunda ordem (k_2) anteriormente discutida, com a ordem de k_2 inversa à k_i , respeitando assim as unidades das constantes e indicando assim que tanto a difusão intrapartícula quanto a adsorção química podem ser etapas determinantes do processo.

Tabela 4.10 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de difusão intrapartícula.

	LB		LC	
	k_i (mmol/g. min ^{0.5})	R ²	k_i (mmol/g. min ^{0.5})	R ²
Benzeno	0,0047	0,953	0,0083	0,878
Tolueno	0,0172	0,833	0,0037	0,945
Xileno	0,0023	0,97	0,0031	0,973

4.4. Equilíbrio Termodinâmico

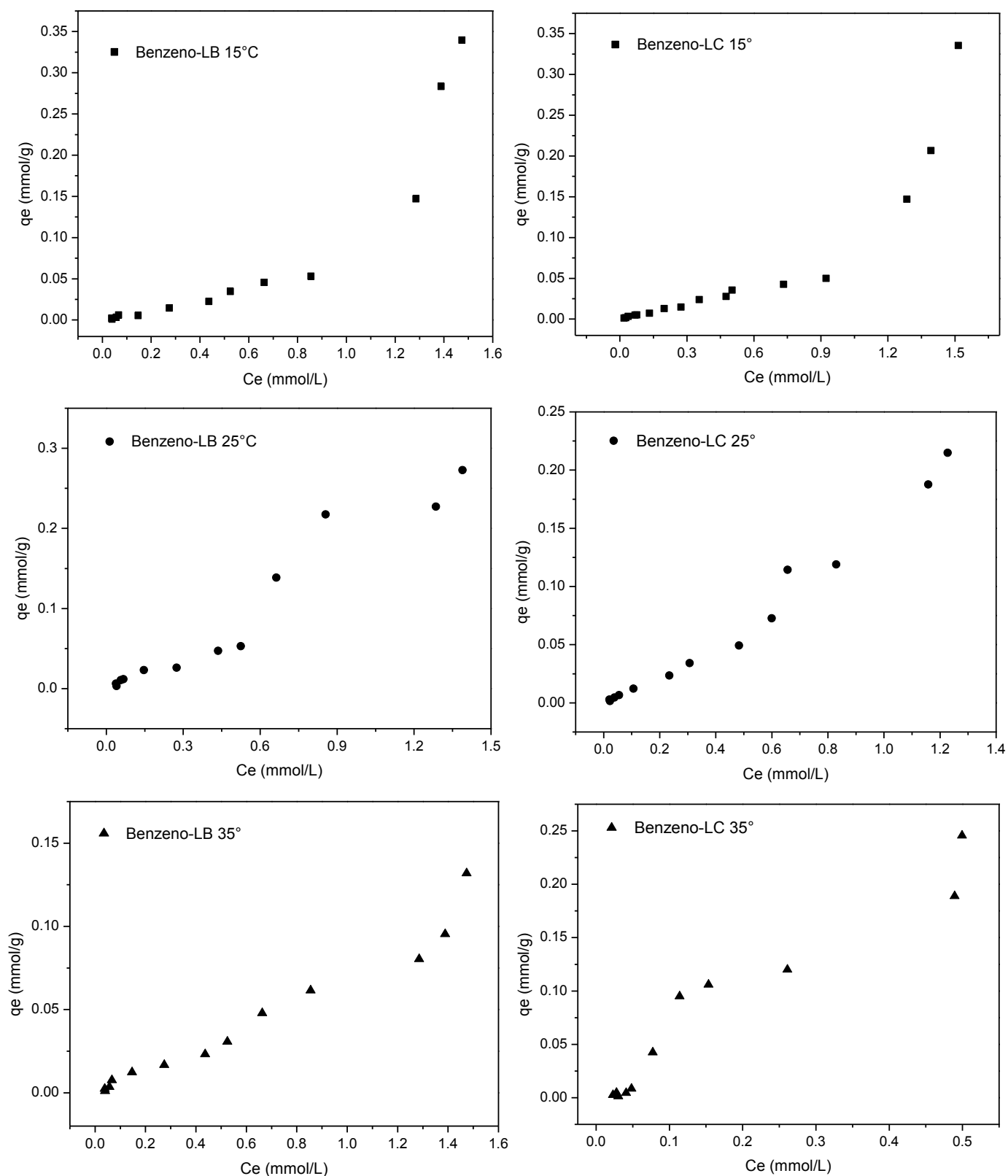
4.4.1. Equilíbrio com Monocomposto

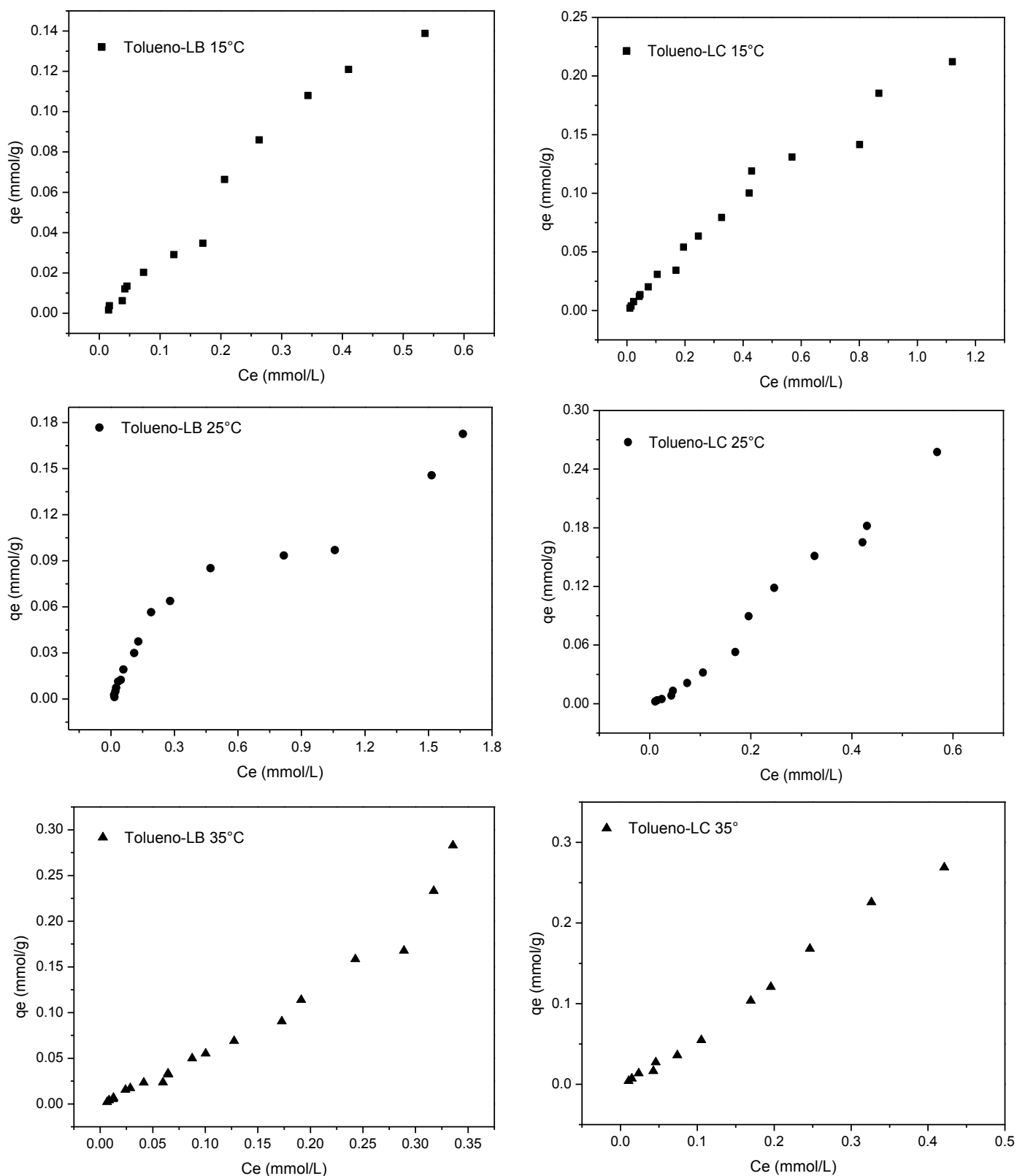
Os ensaios foram realizados até que a capacidade de adsorção tivesse uma queda brusca, o que significa que as interações entre as moléculas do adsorbato eram maiores do que entre adsorbato-adsorvente e a adsorção não era mais possível. O estudo de equilíbrio de adsorção de BTX foi realizado nas temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C.

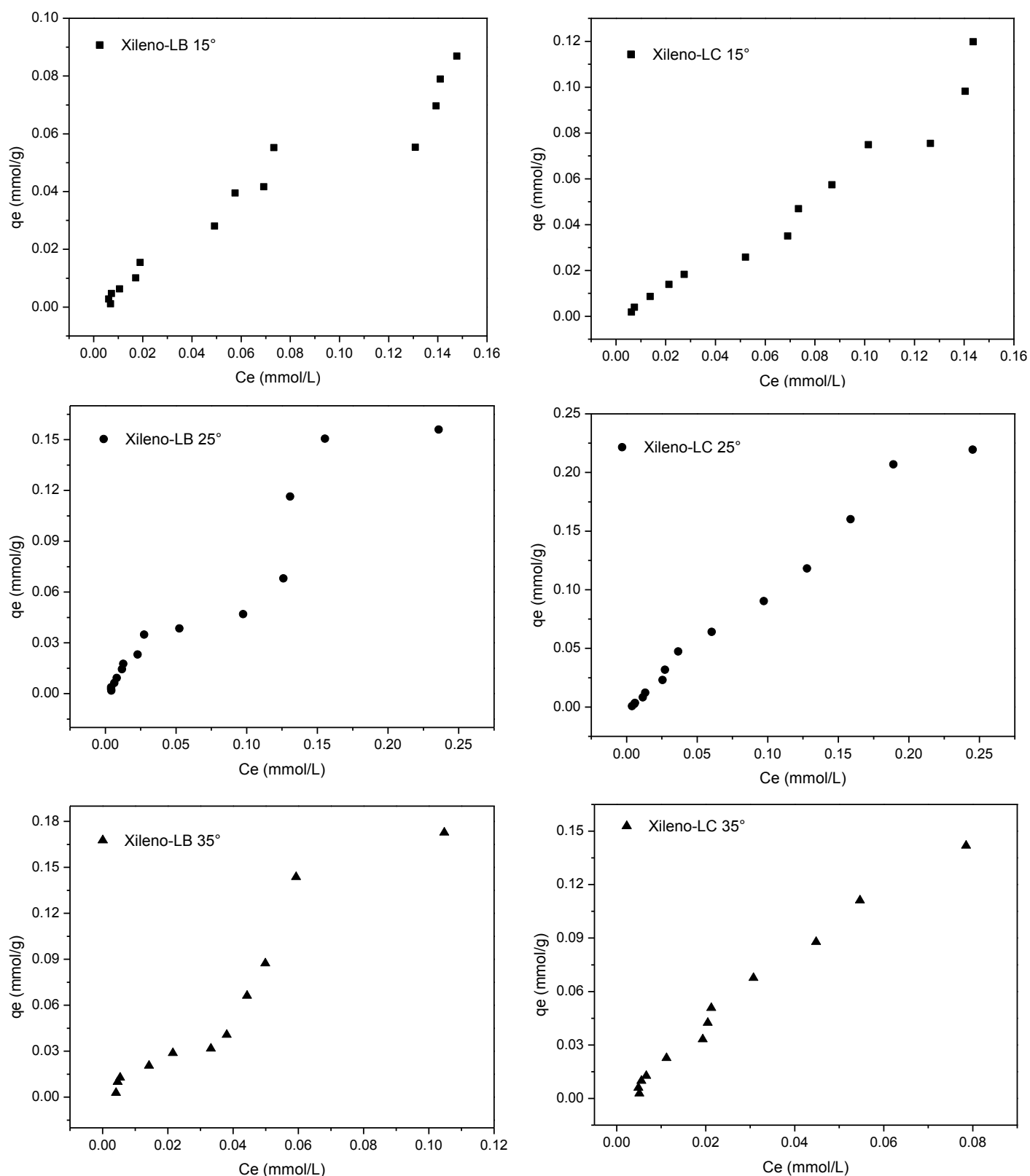
As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 mostram as isotermas de adsorção de benzeno, tolueno e xileno, em lama bruta e calcinada. A Tabela 4.11 mostra a classificação das isotermas estudadas segundo Giles, Smith, e Huitson (1974a).

Tabela 4.11 – Classificação dos resultados experimentais das isotermas de adsorção segundo Giles *et al.* (1974a).

Sistema	Classificação Giles et al (1974)		
	Temperatura (°C)		
	15	25	35
Benzeno-LB	S1	L3	L4
Benzeno-LC	S1	S3	L3
Tolueno-LB	L4	L3	S3
Tolueno-LC	S4	S3	S2
Xileno-LB	S3	L4	S3
Xileno-LC	S3	S4	S2

Figura 4.18 – Isotermas de adsorção de benzeno em $T=15^{\circ}\text{C}$, $T=25^{\circ}\text{C}$ e $T=35^{\circ}\text{C}$, para LB e LC.

Figura 4.19 – Isotermas de adsorção de tolueno em $T=15^{\circ}\text{C}$, $T=25^{\circ}\text{C}$ e $T=35^{\circ}\text{C}$, para LB e LC.

Figura 4.20 – Isotermas de adsorção de xileno em $T = 15^\circ\text{C}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e $T = 35^\circ\text{C}$, para LB e LC.

Pode-se verificar nas Figuras 4.18 a 4.20 que a variação de 10 °C na temperatura provoca uma mudança no comportamento das isotermas de adsorção. Segundo a classificação para isotermas de adsorção de Giles *et al.* (1974a) (Figura 2.4), isotermas do tipo S indicam adsorção cooperativa, com as moléculas do adsorbato tendendo a serem adsorvidas em áreas distintas em formato de “linha” ou “conjuntos”. No caso de moléculas aromáticas, os autores dizem que esse formato de isoterma indica a associação dos núcleos aromáticos face-a-face e perpendiculares à superfície, além disso, esses mesmos autores testaram hidrocarbonetos aromáticos a 19 °C, utilizando como adsorvente alumina calcinada, e os formatos das isotermas correspondem também ao tipo S, e com adsorção em sítios isolados e átomos de alumínio positivamente carregados na superfície. Seguindo esse mesmo princípio, pode-se dizer que os átomos de Fe, Si e Al, presentes na lama vermelha, são carregados positivamente, liberando grupos carregados negativamente e que atraem os átomos de hidrogênio ligados ao anel benzênico. Esse fenômeno foi analisado por Read e Manser (1972) e citado por Giles *et al.* (1974b), eles comprovaram que a diferença da concavidade inicial das isotermas S e L está baseada no fato de que para a primeira a adsorção é feita pelo grupamento iônico que se liga à superfície e o resto da cadeia para fora e mais distante do adsorvente.

As isotermas classificadas como tipo L indicam adsorção multicamada, a partir do subgrupo 2. Nesses subgrupos pode-se identificar, segundo Giles *et al.* (1974b), um plateau ou ponto B, conforme mostrado na Figura 2.4, que corresponde à formação da monocamada e início das camadas subsequentes, isto é, corresponde aos valores de q_e em torno de 0,05 mmol/g para benzeno, 0,04 mmol/L a 15°C e 0,08 mmol/L a 25 °C para tolueno e 0,03 mmol/L para xileno. O tratamento das múltiplas camadas pode ser feito como na primeira, com a diferença de que, em lugar da superfície de substrato vazio, o adsorbato é atraído por uma camada de suas próprias moléculas, com orientação particular e energia de ativação diferente da primeira camada.

As mudanças nos tipos das isotermas podem ser atribuídas a mudanças na orientação das moléculas durante a formação das camadas devido ao aumento da agitação molecular causada pelo aumento da temperatura. Além disso, as diferenças dos grupos funcionais na superfície da lama calcinada (maior quantidade de sódio e ferro em relação à LB) fazem com que as moléculas sejam adsorvidas paralelamente a superfície, isto provavelmente se deve a uma diminuição na formação de áreas ativas para adsorção, tornando a superfície mais homogênea. Outra possível

explicação para uma falta de tendência nos tipos de isothermas seria que durante os experimentos houve mudança do pH da solução que variou entre 5,0 e 10,0, podendo ter causado uma dissociação de alguns grupos funcionais presentes na superfície da LV e assim ativando outros grupos diferentes a cada nova temperatura estudada, isto é, com o aumento da temperatura um determinado grupo funcional presente nos adsorventes seria o principal responsável pela adsorção, enquanto os outros grupos estariam latentes, não participando do processo, e então a ligação feita da superfície com os BTX seria diferente, resultando em isothermas diferentes.

Na correlação dos resultados foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir com dois sítios (DSL) e múltiplos espaços (MSAM). A regressão não linear dos dados experimentais das isothermas de adsorção pelos modelos avaliados neste trabalho foi realizada empregando como critério de minimização o método dos mínimos quadrados ponderados, conforme mostrado na equação 4.1.

$$F_{obj} = \sum_i \frac{(q_{eq}^e - q_{eq}^{cal})^2}{q_{eq}^e} \quad (4.1)$$

sendo que: q_{eq}^e a quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente (mmol/g) e q_{eq}^{cal} a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo (mmol/g).

Para todos os modelos, foram calculados os desvios médios relativos (*DMR*) [%], representados pela Equação 4.2. Sendo que para os modelos DSL e MSAM o cálculo foi realizado considerando a capacidade máxima total, ou seja, a soma das capacidades q_{m1} e q_{m2} .

$$DMR = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|q_i^{cal} - q_i^e|}{q_i^e}}{n} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Em que n é o número de pontos utilizados, q_i^{cal} a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo, para cada ponto i da curva (mmol/g) e q_i^e a quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente (mmol/g), para cada ponto i da curva.

4.4.1.1. *Equilíbrio Benzeno*

Na Tabela 4.12, são apresentados os parâmetros dos modelos para LB e LC enquanto as Figuras 4.21 e 4.22 mostram os resultados da correlação dos resultados experimentais com os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM para adsorção de benzeno em LB e LC.

Na correlação dos dados de equilíbrio de benzeno-LB e benzeno-LC, pode-se observar, pelos valores dos coeficientes de determinação e dos desvios médios relativos, que o modelo de Langmuir descreve satisfatoriamente os resultados experimentais para baixas concentrações, porém nas Figuras 4.21 e 4.22, observa-se que para concentrações maiores que 0,06 mmol/g de solução, os desvios observados entre os valores experimentais e calculados pelo modelo crescem muito. Isto já era esperado, uma vez que, por hipótese, o modelo de isoterma de Langmuir limita a quantidade adsorvida à formação de uma monocamada e não se aplica bem a sistemas nos quais o adsorvente apresenta ampla distribuição de tamanho de poros.

O modelo de Sips apresentou melhor ajuste do que Langmuir e Freundlich, conforme observado pelo coeficiente de determinação e DMR, verifica-se também que com o aumento da temperatura, há o aumento da capacidade máxima, indicando um comportamento endotérmico, conforme pode ser observado nas Figuras 4.21 e 4.22.

A introdução de mais dois parâmetros e a suposição de que há duas espécies de sítios na superfície que seguem o comportamento de Langmuir no modelo DSL, não melhorou a correlação dos dados, além do que nas Figuras 4.21 e 4.22 observa-se que esse modelo descreveu um comportamento similar ao modelo de Freundlich, obtendo ajustes até piores do que esse último modelo na temperatura de 15 °C e isso pode indicar que os tipos de sítios existentes na superfície seguem outros modelos, como Freundlich ou BET.

Tabela 4.12 - Parâmetros dos modelos de isotermas para LB- benzeno.

Lama Bruta – Benzeno				
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		T=35 °C	T= 25 °C	T= 15 °C
	$q_e (mmol.g^{-1})$	0,382	0,273	0,203
Freundlich	$k_F (L.mmol^{-1})$	0,4466	0,1766	0,0717
	$n (adimensional)$	1,05	0,95	0,25
	R^2	0,897	0,901	0,965
	$DMR(\%)$	8,22	61,41	64,8
Langmuir	$q_m (mmol.g^{-1})$	7,68	1,5065	88,211
	$K_L (L.mmol^{-1})$	0,055	0,137	0,002
	R^2	0,896	0,906	0,775
	$DMR(\%)$	20,93	66,37	159,67
Sips	$q_m (mmol.g^{-1})$	4,8637	0,2568	0,3714
	$K_s (mmol.L^{-1})$	0,0965	12,0293	0,004
	$n_s (adimensional)$	0,93	0,22	0,05
	R^2	0,897	0,96	0,955
	$DMR (\%)$	6,37	42,2	76,91
DSL	$q_{1m} (mmol/g)$	4,0045	0,7532	0,8449
	$K_1 (mmol/L)$	0,0482	0,137	-0,0021
	$q_{2m} (mmol/g)$	4,9547	0,7533	-0,0639
	$K_2 (mmol/L)$	0,0469	0,137	-0,5741
	R^2	0,896	0,906	0,984
	$DMR (\%)$	24,2	66,37	11,05
MSAM	$q_m (mmol/g)$	40,1032	0,5157	-0,0841
	$K_{1*} (mmol/L)$	0,1893	1,8233	0,0642
	$q_{m1} (mmol/g)$	1,7658	-0,0796	0,5467
	$K_{2*} (mmol/L)$	0,0496	1,8211	-0,5746
	R^2	0,901	0,932	0,984
	$DMR (\%)$	3,85	27,51	10,77

Tabela 4.13 - Parâmetros dos modelos de isotermas para LC- benzeno.

Lama Calcinada – Benzeno				
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		T= 35 °C	T= 25 °C	T= 15 °C
	$q_e (mmol.g^{-1})$	0,245	0,215	0,335
Freudlich	$k_F(L.mmol^{-1})$	0,4097	0,1766	0,0572
	$n (adimensional)$	1,14	1,05	0,24
	R^2	0,933	0,901	0,967
	$DMR (\%)$	241,32	16,42	71,39
Langmuir	$q_m(mmol.g^{-1})$	0,74	7,3792	13,1502
	$K_L (L.mmol^{-1})$	0,8458	0,0217	0,0106
	R^2	0,939	0,96	0,763
	$DMR (\%)$	233,35	33,31	96,47
Sips	$q_m(mmol.g^{-1})$	0,2963	1,2936	2,9504
	$K_s (mmol.L^{-1})$	7,3118	0,1423	0,0198
	$n_s (adimensional)$	0,67	0,68	0,02
	R^2	0,947	0,986	0,9648
	$DMR (\%)$	134,79	22,30	71,69
DSL	$q_{1m} (mmol/g)$	0,3691	77,0957	0,0101
	$K_1 (mmol/L)$	0,8458	0,0405	8,0528
	$q_{2m} (mmol/g)$	0,3691	-45,872	0,0478
	$K_2 (mmol/L)$	0,8458	0,0661	-0,5757
	R^2	0,939	0,986	0,998
	$DMR (\%)$	118,25	1,28	9,22
MSAM	$q_m(mmol/g)$	0,3601	1,0951	169,877
	$K_{1*} (mmol/L)$	6,776	0,6279	0,0272
	$q_{m1} (mmol/g)$	0,1	0,1	0,1
	$K_{2*} (mmol/L)$	6,776	0,6279	0,0269
	R^2	0,95	0,984	0,918
	$DMR (\%)$	213,90	33,03	31,81

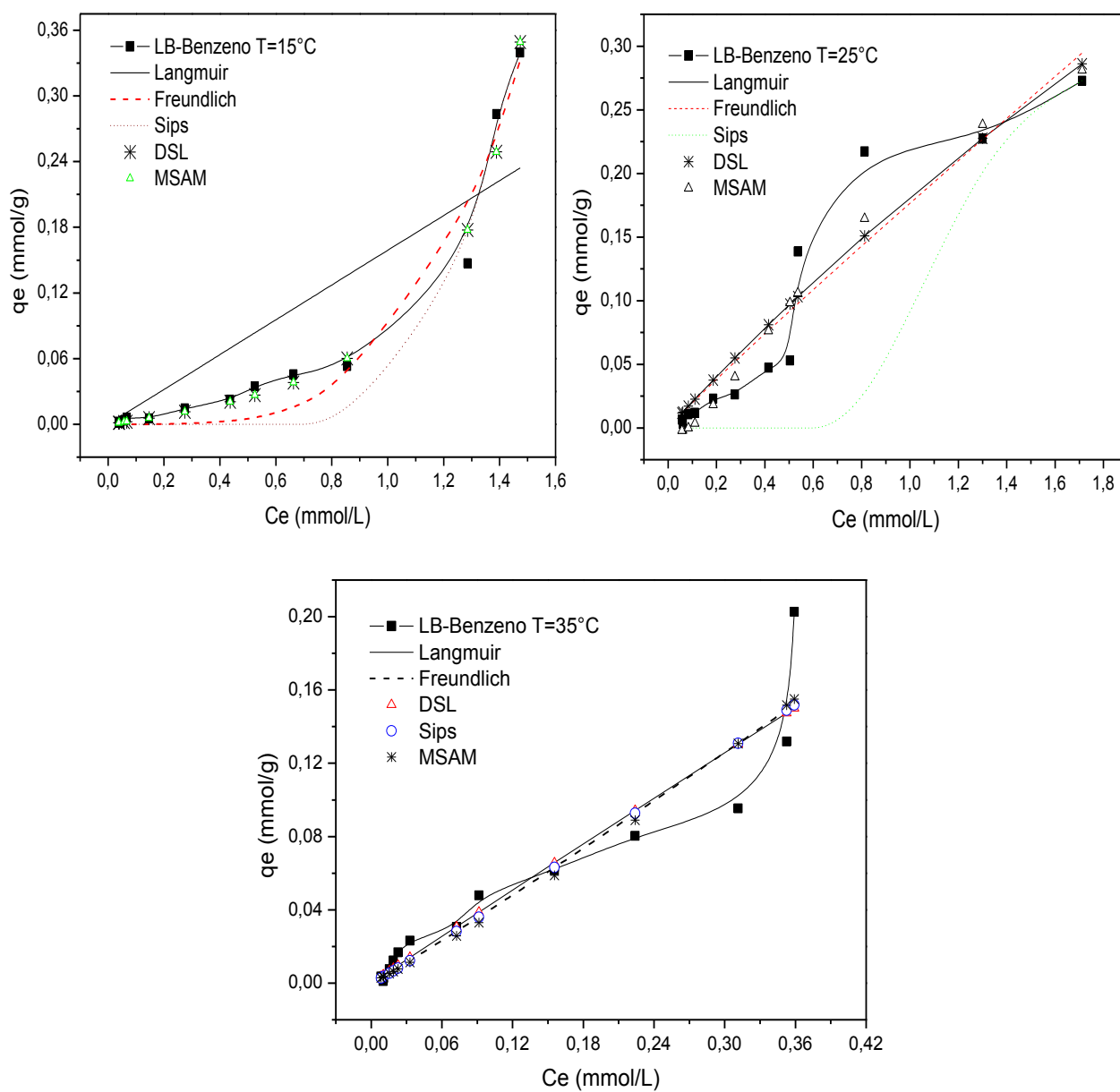


Figura 4.21 – Isotermas de adsorção de benzeno em $T=15^{\circ}\text{C}$, $T=25^{\circ}\text{C}$ e $T=35^{\circ}\text{C}$, para LB em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.

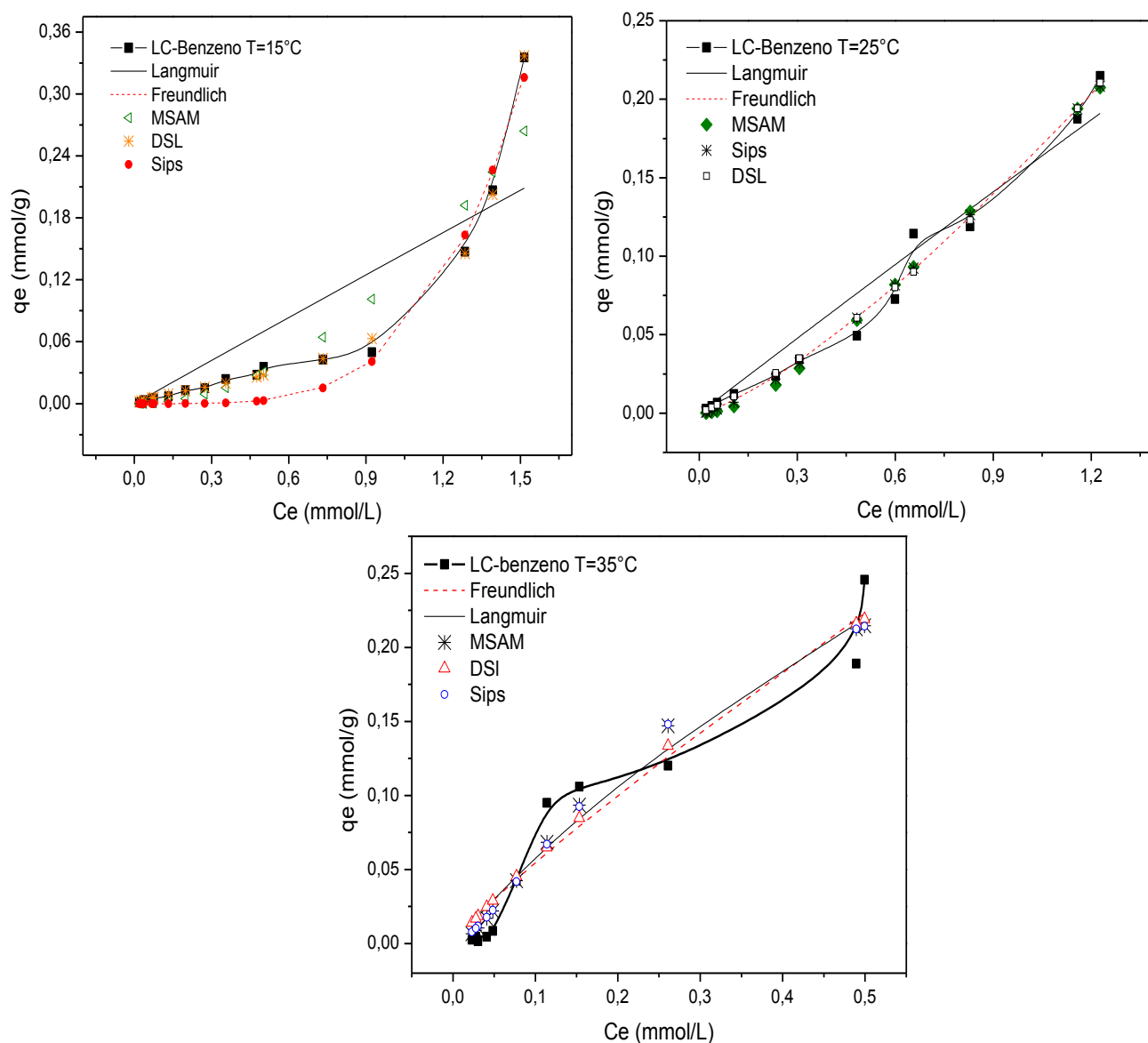


Figura 4.22 – Isotermas de adsorção de benzeno em (a) $T = 15^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 25^{\circ}\text{C}$ e (c) $T = 35^{\circ}\text{C}$, para LC, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.

O modelo MSAM foi aquele que apresentou os menores desvios médios relativos tanto para LB, mesmo assim, os valores de capacidade máxima adsorvida são muito superiores àqueles obtidos experimentalmente, por isso esse modelo foi utilizado com a finalidade de se comparar o parâmetro K , o qual indica a afinidade dos sítios para interações físico-químicas (KLEINÜBING, 2009; MORAIS, 2007), e mostra que K_{1*} é maior que K_{2*} , isto

é, a afinidade é maior na primeira região, e esse comportamento era esperado visto que as áreas ou espaços de adsorção desse modelo são baseados na isoterma de Langmuir, além disso, esse modelo considera que a segunda região é dependente da primeira, essa suposição mostra que essa dependência é verdadeira com os valores de DMR baixos.

Apesar dos valores elevados dos coeficientes de correlação para o modelo de Langmuir observa-se na Figura 4.22 que esse modelo não se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais, somente atingindo baixas concentrações na adsorção com LC. No modelo de Freundlich, pode-se verificar pelo parâmetro de heterogeneidade da superfície n que assim como para lama bruta, LC tem maior afinidade ao benzeno quando se aumenta a temperatura.

O modelo de Sips, por sua vez, apresenta elevados valores de coeficiente de determinação e desvios médios, e por ter os valores de capacidade máxima de adsorção mais próximos dos valores reais pode-se avaliar na Figura 4.22 que a capacidade máxima de adsorção aumenta com a diminuição da temperatura, caracterizando um comportamento exotérmico. O modelo DSL foi o que mais se aproximou dos valores reais de cada ponto da curva, isso corrobora com a suposição de que há a presença de sítios diferentes e independentes. Mesmo assim, o modelo DSL é incapaz de descrever a formação das múltiplas camadas observadas na Figura 4.21, com isso pode-se dizer que as camadas mais afastadas da superfície não seguem o modelo de Langmuir (BRANDÃO, 2006).

4.4.1.2. *Equilíbrio Tolueno*

Nas Tabelas 4.14 e 4.15 são apresentados os parâmetros dos modelos, para LB e LC, respectivamente, enquanto a Figura 4.23 e 4.24 mostra os resultados experimentais e as isotermas de ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM para adsorção de tolueno.

Tabela 4.14 - Parâmetros dos modelos de isotermas para LB- Tolueno.

Lama Bruta - Tolueno				
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		T=35 °C	T= 25 °C	T= 15 °C
	$q_e (mmol.g^{-1})$	0,283	0,173	0,139
Freudlich	$k_F (L.mmol^{-1})$	1,1104	0,1156	0,2746
	$n (adimensional)$	0,73	1,64	1,03
	R^2	0,975	0,964	0,974
	$DMR(\%)$	20,8	16,98	30,61
Langmuir	$q_m (mmol.g^{-1})$	14,8039	0,217	1,1581
	$K_L (L.mmol^{-1})$	0,0463	1,2885	0,2709
	R^2	0,946	0,952	0,976
	$DMR(\%)$	27,57	71,55	32,59
Sips	$q_m (mmol/g)$	10,6758	1,0108	0,2147
	$K_s (mmol/L)$	0,1084	0,1306	5,3895
	$n_s (adimensional)$	0,72	1,52	0,61
	R^2	0,975	0,964	0,986
	$DMR(\%)$	21,51	64,95	12,64
DSL	$q_{1m} (mmol/g)$	3004,381	0,1085	0,5791
	$K_1 (mmol/L)$	0,0315	1,2885	0,2709
	$q_{2m} (mmol/g)$	-2124,16	0,1085	0,5791
	$K_2 (mmol/L)$	0,0444	1,2885	0,2709
	R^2	0,98	0,952	0,976
	$DMR(\%)$	14,86	22,65	32,59
MSAM	$q_m (mmol/g)$	1,5707	0,1711	0,3092
	$K_{I*} (mmol/L)$	1,9717	5,6677	3,9727
	$q_{1m} (mmol/g)$	0,1	0,1	0,1
	$K_{2*} (mmol/L)$	1,9717	5,6677	3,9727
	R^2	0,965	0,933	0,984
	$DMR(\%)$	36,67	20,74	14,04

Tabela 4.15 - Parâmetros dos modelos de isotermas para LC- Tolueno.

Lama Calcinada – Tolueno				
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		T= 35 °C	T= 25 °C	T= 15 °C
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,268	0,257	0,212
Freundlich	k_F	0,5691	0,2756	0,1955
	n	0,96	1,17	1,24
	R^2	0,995	0,961	0,982
	$DMR(\%)$	11,08	37,49	20,21
Langmuir	q_m (mmol/g)	5,6488	0,7697	0,5740
	K_L (L/mmol)	0,1000	0,5129	0,5067
	R^2	0,993	0,965	0,984
	DMR	21,65	16,98	4,27
Sips	q_m (mmol/g)	1,7525	0,3808	0,5494
	K_s (mmol/L)	0,4052	1,8629	0,5412
	n_s (adimensional)	0,88	0,76	0,99
	R^2	0,995	0,968	0,985
	$DMR(\%)$	5,34	5,38	3,29
DSL	q_{1m} (mmol/g)	1413,32	0,3848	0,287
	K_1 (mmol/L)	0,0373	0,5129	0,5067
	q_{2m} (mmol/g)	-1336	0,3848	0,287
	K_2 (mmol/L)	0,039	0,5129	0,5067
	R^2	0,994	0,965	0,984
	$DMR(\%)$	15,12	22,65	4,98
MSAM	q_m (mmol/g)	0,6445	0,4029	0,32817
	K_{I*} (mmol/L)	3,5593	3,5372	3,13961
	q_{m1} (mmol/g)	0,1	0,1	0,1
	K_{2*} (mmol/L)	3,5593	3,5372	3,13961
	R^2	0,990	0,967	0,978
	$DMR(\%)$	22,59	20,74	25,89

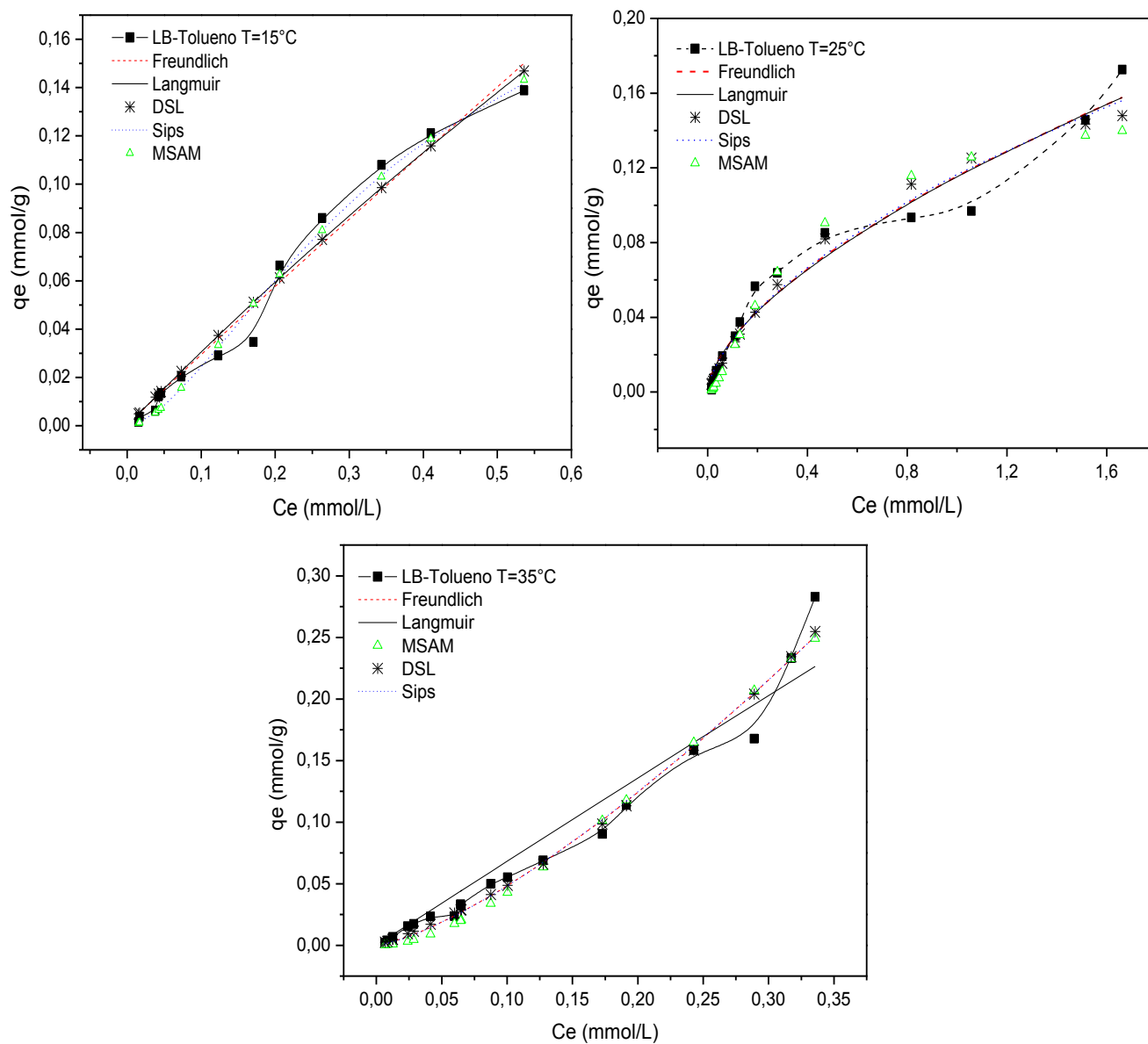


Figura 4.23 – Isotermas de adsorção de tolueno em $T= 15^{\circ}\text{C}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$ e $T= 35^{\circ}\text{C}$, para LB, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.

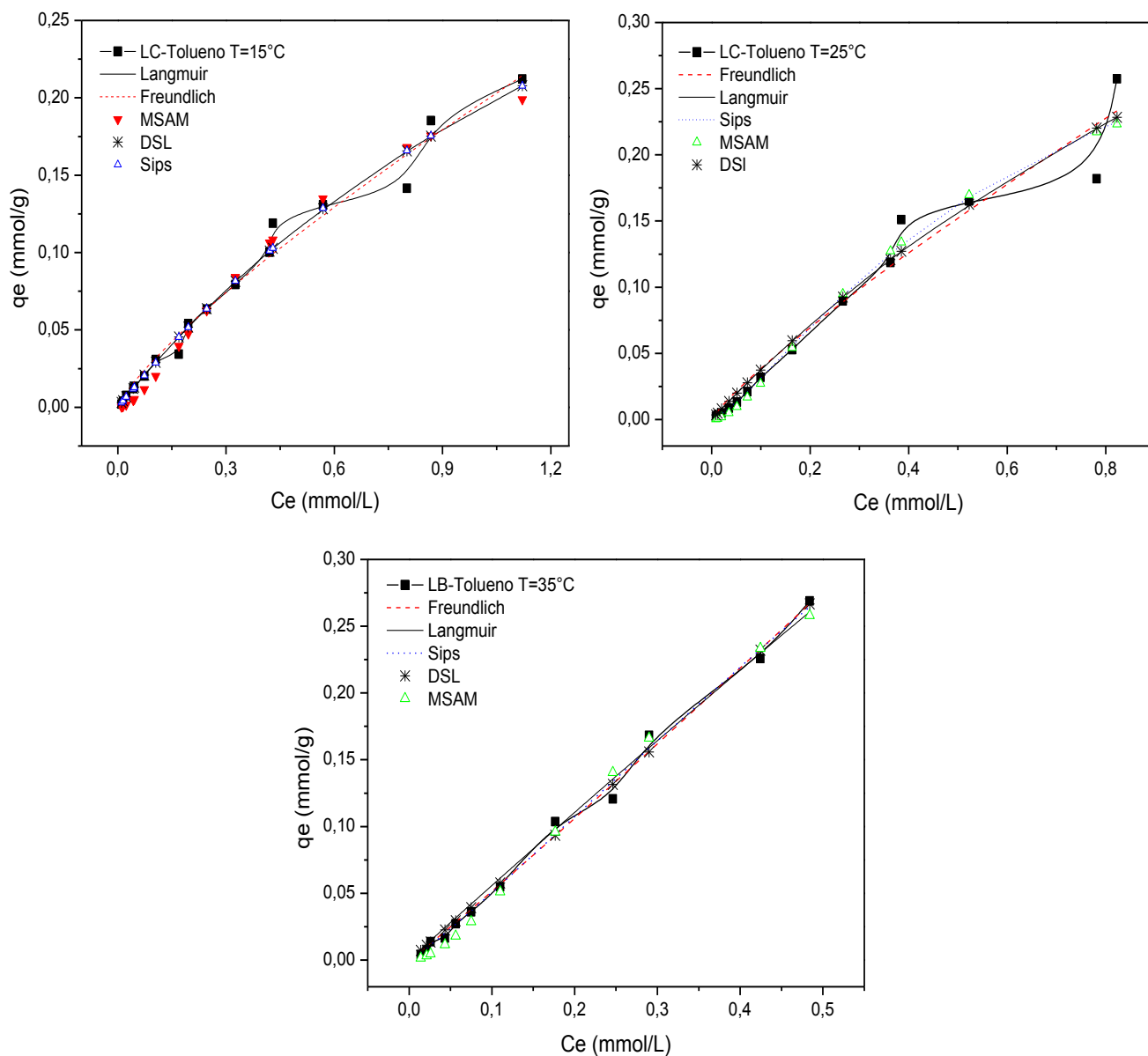


Figura 4.24 – Isothermas de adsorção de tolueno em $T= 15^{\circ}\text{C}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$ e $T= 35^{\circ}\text{C}$, para LC, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.

Para a adsorção de tolueno utilizando lama bruta como adsorvente, as capacidades máximas de adsorção reais diminuíram com a temperatura, e da mesma forma que ocorreu na remoção de benzeno em LB, tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich não conseguiram descrever

satisfatoriamente os dados experimentais, conforme mostrado na Figura 4.23, e os melhores ajustes só acontecem em baixas concentrações.

O modelo que melhor ajustou aos resultados experimentais foi o MSAM, pois tem os valores de capacidade máxima de adsorção próximos aos valores reais, baixos desvios e altos coeficientes de determinação. Nesse modelo em todas as temperaturas o parâmetro K_{1*} é igual ao parâmetro K_{2*} o que pode ser devido à existência de supostas regiões diferentes na superfície do sólido, que têm a mesma interação com o soluto e são dependentes entre si.

Na adsorção de tolueno em LC, conforme Figura 4.24, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o MSAM. Nesse modelo há a suposição da existência de duas regiões no sólido, no caso a região I é aquela próxima ao centro do adsorvente e a região II é próxima à sua superfície, na qual a forma de interações com o adsorbato é diferente.

No experimento, a capacidade máxima para a região II é a mesma para todas as temperaturas

($q_{m2} = 0,1$ mmol/g), sendo assim o modelo se aplicou melhor na região I, próxima ao centro do adsorvente, e apesar de haver a dependência das duas regiões, aquelas mais afastadas da superfície não seguem o modelo de Langmuir, podendo o sólido ser constituído de mais de duas regiões.

Observa-se que praticamente não houve aumento da capacidade de remoção em função da diferença de temperatura de $\Delta T = 10$ °C, isso indica que a há maior estabilidade entre a superfície e o soluto.

4.4.1.3. *Equilíbrio Xileno*

Nas Tabelas 4.16 e 4.17 são apresentados os parâmetros dos modelos estudados, para LB e LC, respectivamente. É possível observar pelas Figuras 4.25 e 4.26 que a adsorção de xileno resultou em isotermas de adsorção mais complexas do tipo S conforme a classificação de GILES *et al.* (1974a), indicando a ocorrência de múltiplas camadas de adsorção, o que torna a modelagem muitas vezes difícil. Contudo, ainda é possível observar que o modelo MSAM foi o que mais aproximou os valores de capacidade máxima de adsorção com os valores reais para

adsorção de xileno em LB. Embora tenha apresentado desvios altos nas temperaturas de $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi o que melhor representou a formação das camadas (patamares).

Além disso, em todas as temperaturas as regiões I e II do adsorvente, supostas nesse modelo, têm a mesma interação com o soluto ($K_{I*} = K_{2*}$), sendo que a região I, próxima ao centro do adsorvente, é aquela regida pelo modelo de Langmuir ($qm_1 > qm_2$) e a região próxima à superfície da lama, no caso região II, segue provavelmente um modelo que prevê as múltiplas camadas. Mesmo assim é necessário encontrar outros modelos que se ajustem adequadamente ao comportamento real desse processo.

Para a adsorção de xileno-LC, os valores de capacidade máxima de adsorção experimental revelam que não há uma ordem entre o aumento de temperatura e as capacidades de adsorção, tendo a maior q_e em $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme pode ser observado na Figura 4.26, porém não se encontrou uma explicação para esse fenômeno, visto que o experimento foi realizado em duplicata e os resultados não se alteraram.

O parâmetro de heterogeneidade de Freundlich (n), indica que não há alteração da superfície com o aumento de $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$ de temperatura, provavelmente a interação do xileno com a LC em ambas temperaturas não altera a adsorção. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o MSAM, que confirma uma igualdade das interações das regiões existentes na adsorção, sendo que a região I, isto é, região mais próxima do centro do adsorvente, é a que mais adsorve ($qm_1 > qm_2$), resultado que foi também observado para os compostos benzeno e tolueno.

Tabela 4.16 - Parâmetros dos modelos para LB- xileno.

Lama Bruta – Xileno				
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		T= 35 °C	T= 25 °C	T= 15 °C
	$q_e (mmol.g^{-1})$	0,173	0,156	0,086
Freudlich	$k_F (L.mmol^{-1})$	2,1835	0,2756	0,3874
	$n (adimensional)$	0,93	1,17	1,19
	R^2	0,903	0,961	0,952
	$DMR(\%)$	9,57	14,46	0,71
Langmuir	$q_m (mmol.g^{-1})$	17,0273	0,9898	0,2504
	$K_L (L.mmol^{-1})$	0,1	0,8455	3,0041
	R^2	0,898	0,912	0,955
	$DMR(\%)$	23,22	2,13	6,75
Sips	$q_m (mmol/g)$	1,4529	0,5855	0,1626
	$K_s (mmol/L)$	2,0322	1,8051	8,0164
	$n_s (adimensional)$	0,85	0,93	0,87
	R^2	0,906	0,911	0,956
	$DMR(\%)$	6,27	3,66	13,81
DSL	$q_{1m} (mmol/g)$	693,7562	0,4949	0,1252
	$K_1 (mmol/L)$	0,0584	0,8455	3,0041
	$q_{2m} (mmol/g)$	-379,102	0,4949	0,1252
	$K_2 (mmol/L)$	0,1028	0,8455	3,0041
	R^2	0,900	0,912	0,955
	$DMR(\%)$	16,14	47,86	4,11
MSAM	$q_m (mmol/g)$	0,5342	0,3575	0,1349
	$K_{1*} (mmol/L)$	13,3859	8,7010	20,0748
	$q_{m1} (mmol/g)$	0,1000	0,1000	0,1000
	$K_{2*} (mmol/L)$	13,3859	8,7010	20,0748
	R^2	0,990	0,896	0,953
	$DMR(\%)$	14,26	71,55	26,87

Tabela 4.17 - Parâmetros dos modelos para LC- xileno.

Lama Calcinada - Xileno				
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		T= 35 °C	T= 25 °C	T= 15 °C
	$q_e (mmol.g^{-1})$	0,142	0,219	0,119
Freudlich	$k_F (L.mmol^{-1})$	1,5848	0,8766	1,2427
	$n (adimensional)$	1,0717	1,06	0,79
	R^2	0,986	0,986	0,966
	$DMR(\%)$	12,64	59,95	7,46
Langmuir	$q_m (mmol.g^{-1})$	0,8628	1,6595	6,9985
	$K_L (L.mmol^{-1})$	2,5665	0,6585	0,1
	R^2	0,989	0,987	0,948
	$DMR (\%)$	11,86	51,43	21,19
Sips	$q_m (mmol/g)$	1,6215	1,5826	1,1748
	$K_s (mmol/L)$	1,1731	0,7187	1,3496
	$n_s (adimensional)$	1,03	0,98	0,74
	R^2	0,987	0,987	0,965
	$DMR(\%)$	11,56	45,86	10,31
DSL	$q_{1m} (mmol/g)$	0,4314	0,8297	1942,30
	$K_1 (mmol/L)$	2,5665	0,6585	0,0354
	$q_{2m} (mmol/g)$	0,4314	0,8297	-1049,60
	$K_2 (mmol/L)$	2,5665	0,6585	0,0650
	R^2	0,988	0,987	0,968
	$DMR(\%)$	11,86	14,13	10,92
MSAM	$q_m (mmol/g)$	0,2734	0,4553	0,5269
	$K_{I*} (mmol/L)$	31,8187	9,4247	5,6257
	$q_{mI} (mmol/g)$	0,1000	0,1000	0,1000
	$K_{2*} (mmol/L)$	31,8187	9,4247	5,6257
	R^2	0,992	0,980	0,958
	$DMR(\%)$	17,26	35,16	13,26

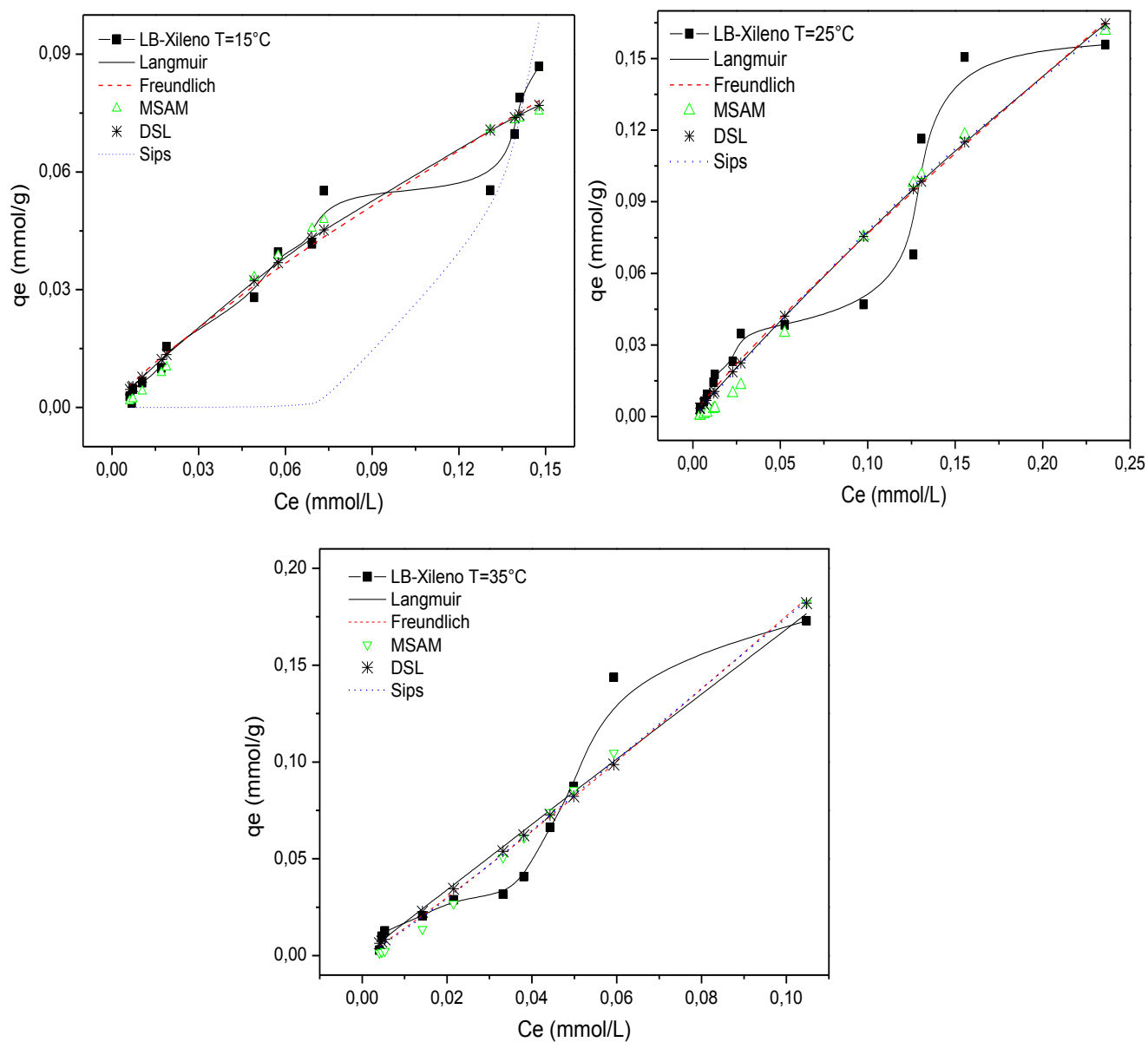


Figura 4.25 – Isotermas de adsorção de xileno em $T=15^{\circ}\text{C}$, $T=25^{\circ}\text{C}$ e $T=35^{\circ}\text{C}$, para LB, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.

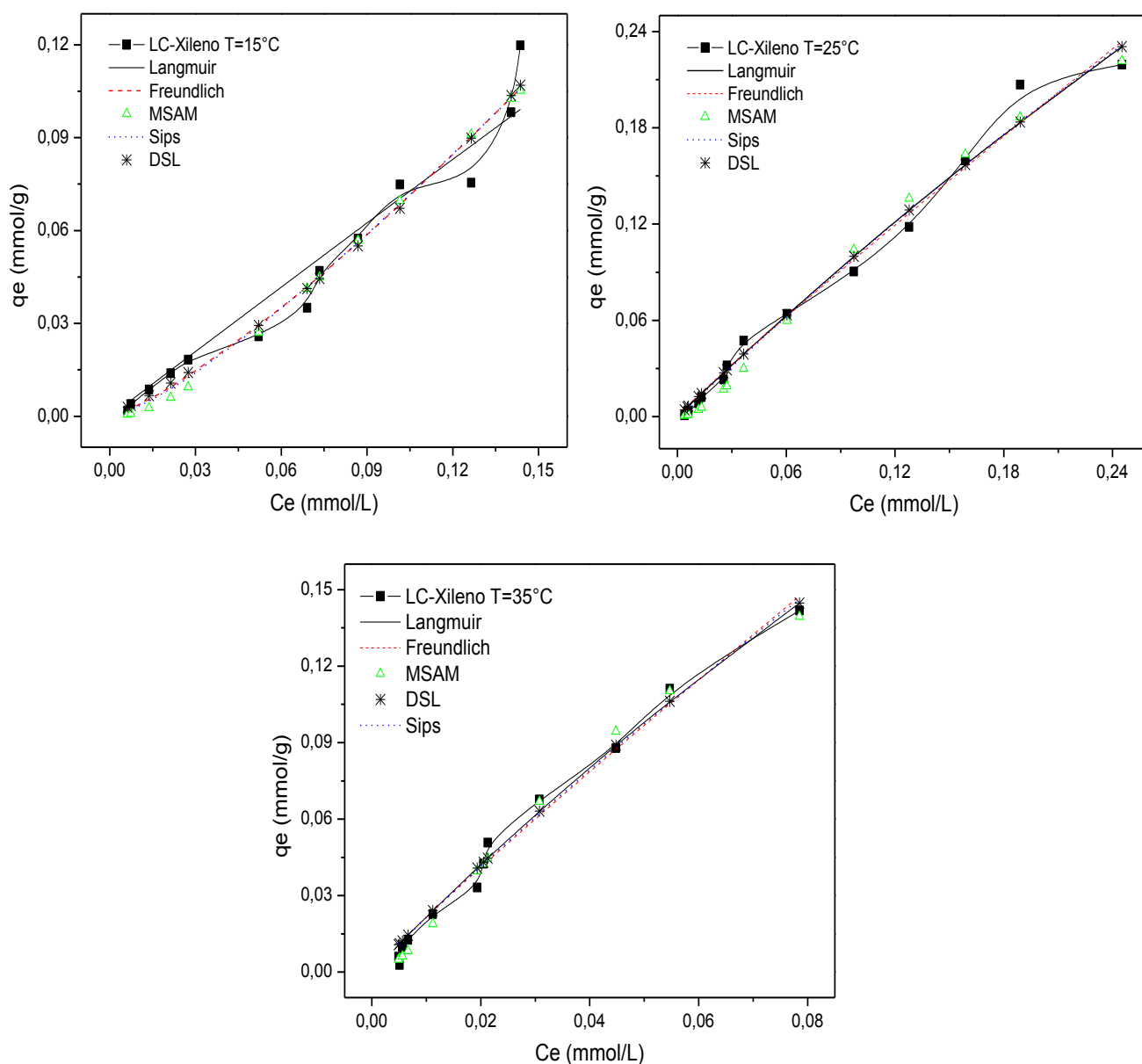


Figura 4.26 – Isotermas de adsorção de xileno em $T= 15^{\circ}\text{C}$, $T= 25^{\circ}\text{C}$ e $T= 35^{\circ}\text{C}$, para LC, em banho finito e com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM.

A Tabela 4.18 apresenta a ordem preferencial de adsorção dos BTX pelas LB e LC, avaliadas em condição com um adsorbato e em diferentes temperaturas.

Tabela 4.18 – Ordem da preferência do BTX na adsorção pela lama vermelha.

Temperatura	Adsorvente	
	LB	LC
15°C	Xileno < Tolueno < Benzeno	Xileno < Tolueno < Benzeno
25°C	Xileno < Tolueno < Benzeno	Xileno < Tolueno $\approx$ Benzeno
35°C	Xileno < Tolueno < Benzeno	Xileno < Tolueno $\approx$ Benzeno

Diversos trabalhos da literatura afirmam que a adsorção deveria ser maior para o composto de maior tamanho molecular, resultando em benzeno < tolueno < xileno, visto que moléculas maiores ocupam uma quantidade maior de sítios ativos (GUELLI DE SOUZA *et al.*, 2012; VIDAL *et al.*, 2012). Porém Klomkliang *et al.* (2012) colocam que não se deve considerar somente o tamanho da molécula, mas também a afinidade e o seu empacotamento no sítio ativo.

Nesse trabalho os autores utilizaram modelagem molecular para adsorção de BTX em superfície de grafite e verificaram que quanto maior o tamanho de poros do adsorvente, mais camadas adsorvidas podem ser sobrepostas, tendo moléculas com orientações diversas em cada uma dessas camadas (paralelas ou inclinadas), com isso o grupo funcional metil ligado ao anel benzênico aumenta a afinidade de xileno, mas diminui a capacidade de adsorção para altas concentrações, isso corrobora o resultado desse trabalho. Nourmoradi *et al.* (2012) verificaram que a adsorção de benzeno maior do que tolueno e xileno usando argila montmorilonita como adsorvente pode ser explicada porque o pequeno tamanho do benzeno facilita a entrada dessa molécula no poro.

Não se encontrou na literatura estudo relativo às interações entre os compostos orgânicos e lama vermelha, porém tanto Castro *et al.* (2012) que usaram como adsorvente a turfa e, Aivalioti *et al.* (2010) que utilizaram diatomita para adsorção de BTEX, descrevem que essas interações não são completamente entendidas para esses tipos de adsorventes, além disso, relatam que as propriedades físicas do composto como hidrofobicidade, solubilidade e peso molecular, não podem explicar sozinhas a adsorção, a qual depende da natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Uma alternativa para melhorar o entendimento pode ser a realização do potencial zeta para cada condição visando obter ou confirmar se a carga superficial é alterada com a mudança de pH ocasionada pelo aumento da temperatura.

A Tabela 4.19 mostra a comparação entre o tempo de contato para que adsorvente-adsorbato entrem em equilíbrio e da capacidade máxima de adsorção de BTX utilizando outros adsorventes e a lama vermelha.

Tabela 4.19 – Adsorção de BTX utilizando diferentes adsorventes

Adsorvente	Tempo de equilíbrio (min)			Capacidade máxima de adsorção (mmol/g)			Referência
	Benzeno	Tolueno	Xileno	Benzeno	Tolueno	Xileno	
zeólita - HDTMA	360	360	360	0,026	0,022	0,018	VIDAL <i>et al.</i> , 2012
zeólita	480	480	480	0,015	0,009	0,006	SEIFI <i>et al.</i> , 2011
montmorilinita-TTAB	1440	1440	1440	0,051	0,094	0,040	NOURMANDI <i>et al.</i> , 2012
Diatomita	180	180	180	0,0004	0,0004	0,0009	AIVALIOTI <i>et al.</i> , 2012
Carvão ativado	4320	4320	4320	0,896	0,76	0,656	LUZ, 2009
Lama Bruta	160	120	90	0,332	0,283	0,173	Este Trabalho
Lama Calcinada	160	90	70	0,335	0,268	0,219	

É possível observar na Tabela 4.19, que a lama vermelha tem uma capacidade de adsorção elevada, menor somente do que a do carvão ativado, o qual tem área superficial aproximadamente 10 vezes maior que a lama vermelha. Porém ao comparar-se a capacidade de adsorção com adsorventes do tipo argilominerais, como a argila montmorilonita, a capacidade de adsorção da lama vermelha apresenta-se superior.

A Tabela 4.20 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia de Gibbs. Os resultados indicam que o processo é endotérmico dentro da faixa de temperatura estudada. Os valores negativos da energia de Gibbs atestam a espontaneidade do processo. Nourmoradi; Khiadani e Nikaeen (2012) e Nourmoradi; Nikaeen e Khiadani (Hajian) (2012) estudando a adsorção de BTEX por argila montmorillonita também obtiveram comportamento endotérmico do processo de remoção, e afirmam que valores de energia de Gibbs entre -400 kJ/mol e -80 kJ/mol correspondem à adsorção química, enquanto valores menores que -80 kJ/mol seria típico de adsorção física. Considerando essa afirmação, para a adsorção de BTX

em lama vermelha o processo ocorreu principalmente por adsorção física, porém deve-se observar criteriosamente que os coeficientes de determinação dos valores calculados são menores que 0,9 indicando que talvez os valores numéricos desses parâmetros não sejam confiáveis, e por isso se deve analisar o comportamento físico e não numérico.

Tabela 4.20 - Dados termodinâmicos para remoção de BTX em LV.

Sistema	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)			R^2
			288K	298K	308K	
Benzeno-LB	83,08	264,55	-76,15	-78,79	-81,44	0,845
Tolueno-LB	36,07	121,58	-35,00	-36,21	-37,43	0,8697
Xileno-LB	30,657	111,815	-32,19	-33,31	-34,43	0,856
Benzeno-LC	38,8563	120,054	-34,55	-35,76	-36,96	0,960
Tolueno-LC	17,0886	56,9842	-16,40	-16,97	-17,54	0,845
Xileno-LC	35,7477	128,576	-37,01	-38,30	-39,58	0,808

4.4.2. Equilíbrio com multicompostos

As isotermas de adsorção dos sistemas com bicompostos foram obtidas para todas as combinações binárias de benzeno, tolueno e p-xileno, na temperatura de 25 ± 1 °C e 200 rpm. Os resultados do estudo de equilíbrio com um adsorbato mostraram poucas diferenças entre os adsorventes lama bruta e lama calcinada com isso, nesse estudo, realizou-se ensaios somente com a lama bruta.

A Figura 4.27 apresenta as isotermas de adsorção para as misturas benzeno-tolueno (BT), benzeno-xileno (BX) e tolueno-xileno (TX) em LB, juntamente com os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros desses modelos estão apresentados na Tabela 4.21.

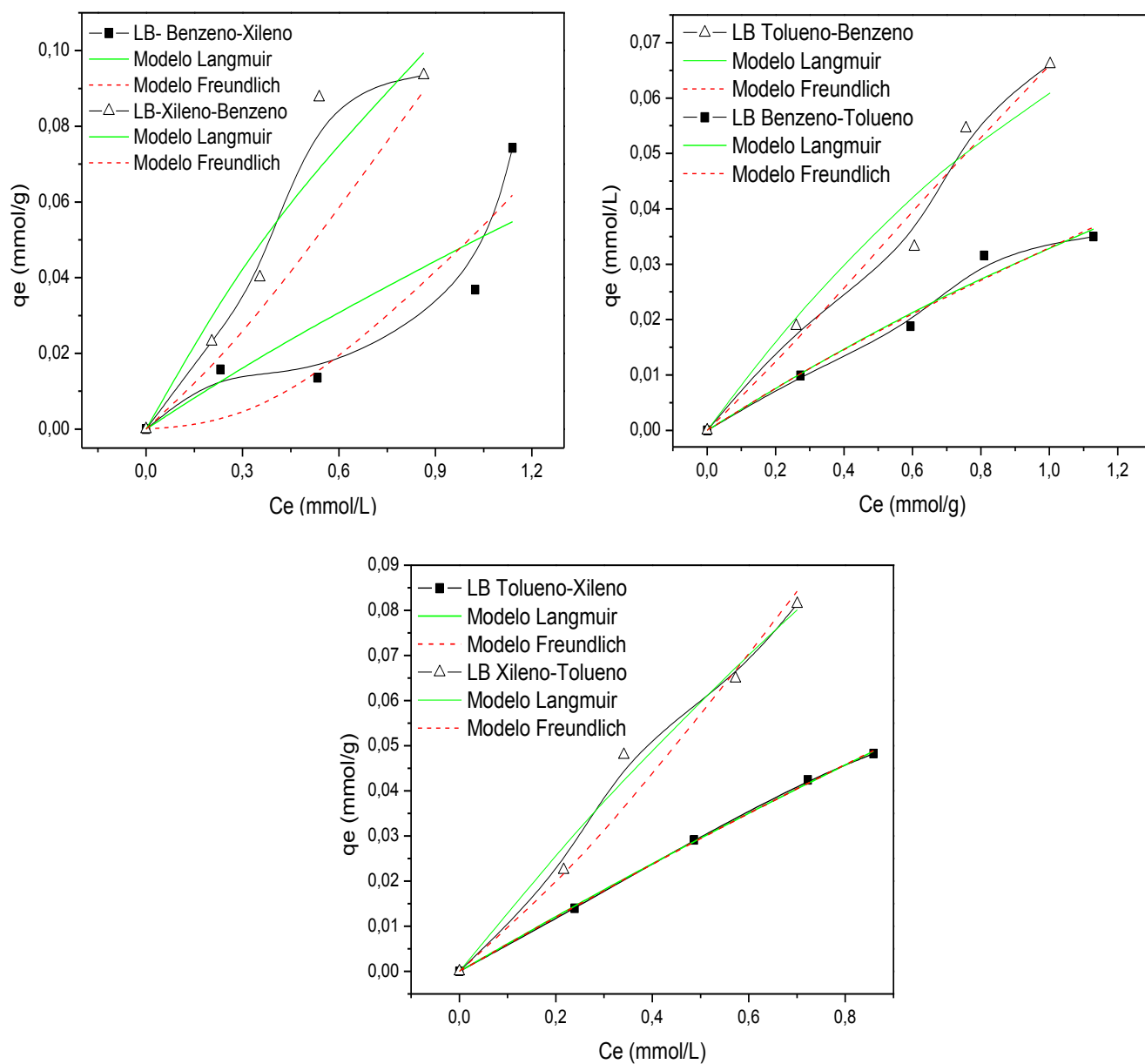


Figura 4.27 – Isotermas de adsorção com bicomposto e ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno em LB.

Tabela 4.21 – Parâmetros dos modelos de adsorção com bicomposto, em LB.

	Benzeno (1) - Tolueno (2)	Benzeno (1) -Xileno (2)	Tolueno (1) -Xileno (2)
Langmuir			
$q_m (mmol.g^{-1})$	0,1734	0,3406	0,4905
$b_1 (L.mmol^{-1})$	0,4227	0,2579	0,1571
$b_2 (L.mmol^{-1})$	0,7982	0,6180	0,3164
R_1^2	0,973	0,770	0,999
$DMR_1 (\%)$	2,52	24,20	0,91
R_2^2	0,949	0,926	0,984
$DMR_2 (\%)$	6,72	9,77	3,85
Freundlich			
a_{12}	1,8492	0,8663	1,0672
b_{11}	0,0179	2,0417	0,5553
b_{12}	0,0564	-0,0205	-0,0755
R_1^2	0,970	0,830	0,999
$DMR_1 (\%)$	2,36	18,78	0,49
a_{21}	0,9150	5,6239	5,5513
b_{22}	0,7731	8,59E-05	1,04E-05
b_{21}	0,0850	-2,5681	-1,75942
R_2^2	0,974	0,777	0,964
$DMR_2 (\%)$	0,84	24,54	6,32

As constantes b_1 e b_2 para o modelo de Langmuir representam a afinidade entre o soluto e o adsorvente, quanto maior o valor de b maior a interação entre o composto e a superfície da lama vermelha, sendo assim a ordem de afinidade é: xileno > tolueno > benzeno, esse resultado foi o mesmo encontrado por Klomkliang *et al.* (2012) que afirma que o grupo metil ligado ao anel benzênico aumenta a interação com a superfície, especialmente em baixas concentrações. Este resultado é contrário àquele obtido nos ensaios com monocomposto (benzeno > tolueno > xileno).

HERNÁNDEZ *et al.* (2010) em seu trabalho de adsorção de BTX utilizando óxidos de sílica observaram que esse comportamento deve ocorrer possivelmente porque as moléculas de p-xileno, quando misturadas com tolueno ou benzeno, por serem maiores chegam à superfície do

adsorvente e ocupam maior quantidade de sítios disponíveis, impossibilitando o segundo composto de ser adsorvido completamente.

Esses mesmos autores afirmam que a mistura dos compostos faz com que aumente o potencial de ionização da solução, o qual diminui com o aumento da molécula (benzeno $E_i = 9,3\text{eV}$) > tolueno ($E_i = 8,8\text{ eV}$) > p-xileno ($E_i = 8,5\text{ eV}$), isto é, há o aumento das forças dispersivas necessitando a solução de uma energia maior para vencer esse potencial e assim o composto consegue se ligar na superfície do sólido. Comparando-se os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e desvios médios relativos (DMR), observa-se que os modelos se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, porém não conseguiram prever o comportamento total das isotermas, isto é não ajustaram os valores médios de capacidade de adsorção, esse comportamento pode ser observado na Figura 4.26.

Nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 tem-se a comparação entre as isotermas de adsorção com mono e bicompostos desses compostos. A Tabela 4.22 mostra as frações utilizadas na composição das soluções binárias e as concentrações experimentais de cada composto em LB.

Tabela 4.22 – Frações e concentrações utilizadas nos ensaios com bicompostos em LB, para $C_{itotal} = 1,7\text{ mmol/L}$.

Frações		Sistemas					
		Benzeno (1)- Tolueno (2)		Benzeno (1) - Xileno (2)		Tolueno (1) - Xileno (2)	
Componente 1	Componente 2	C_{i1} (mmol/L)	C_{i2} (mmol/L)	C_{i1} (mmol/L)	C_{i2} (mmol/L)	C_{i1} (mmol/L)	C_{i2} (mmol/L)
0	1	0	1,66	0	1,65	0	1,69
1	0	1,65	0	1,52	0	1,68	0
0,5	0,5	0,82	0,85	0,82	0,78	0,70	0,75
0,25	0,75	0,37	1,30	0,44	1,15	0,38	1,42
0,75	0,25	1,13	0,45	1,23	0,37	1,39	0,43

Pelas Figuras 4.28 a 4.30 verifica-se que todos os ensaios com bicompostos apresentaram valores de capacidade máxima de remoção maiores que os ensaios com monocomposto, isso porque na mistura há o aumento da quantidade de grupos metila ligados ao anel benzênico, causando assim o aumento da densidade eletrônica dos anéis em solução e por sua vez diminuindo o potencial de ionização (HERNÁNDEZ *et al.*, 2010). Isso também justifica a maior capacidade de adsorção no par tolueno-xileno. Além disso, esses resultados indicam que as moléculas de BTX competem pelos mesmos tipos de sítios ativos existentes na lama bruta, impedindo que os compostos adsorvam por completo. Comportamento similar foi encontrado por Guelli de Souza *et al.*, (2012), ao estudarem a remoção de BTX em sistemas com multicomponentes utilizando casca de coco como adsorvente.

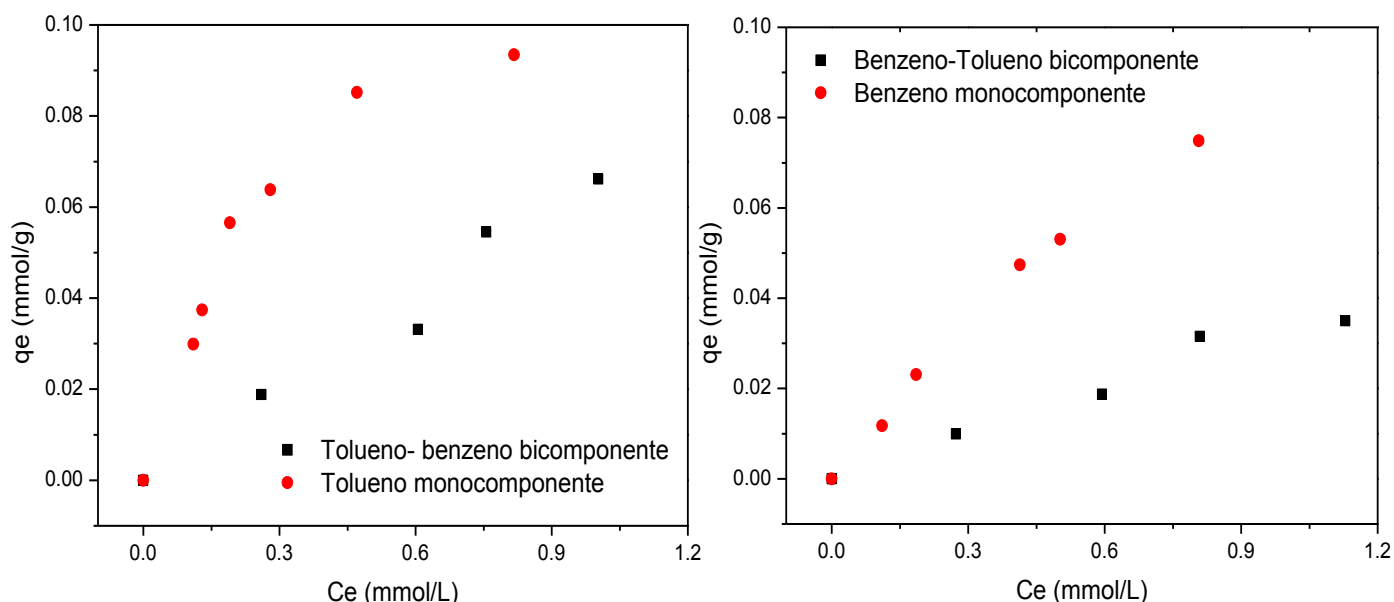


Figura 4.28 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicomposto para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno e tolueno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno.

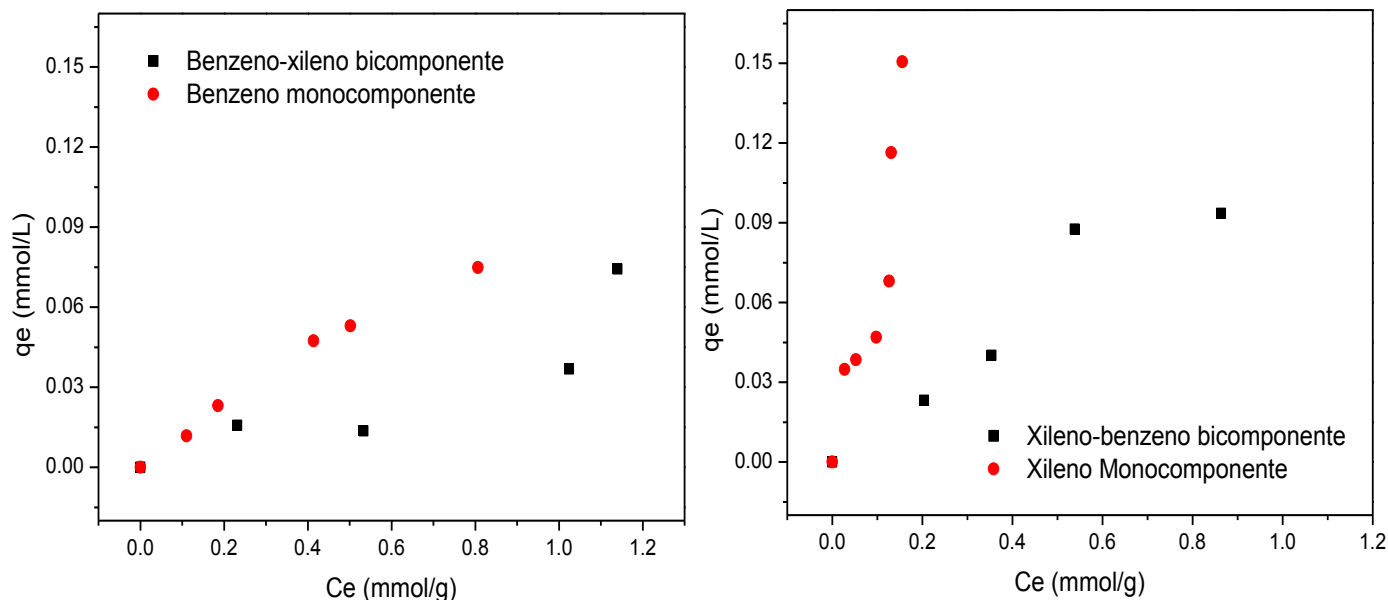


Figura 4.29 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção monocomposto e bicomposto para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-xileno e xileno monocomposto e na mistura benzeno-xileno.

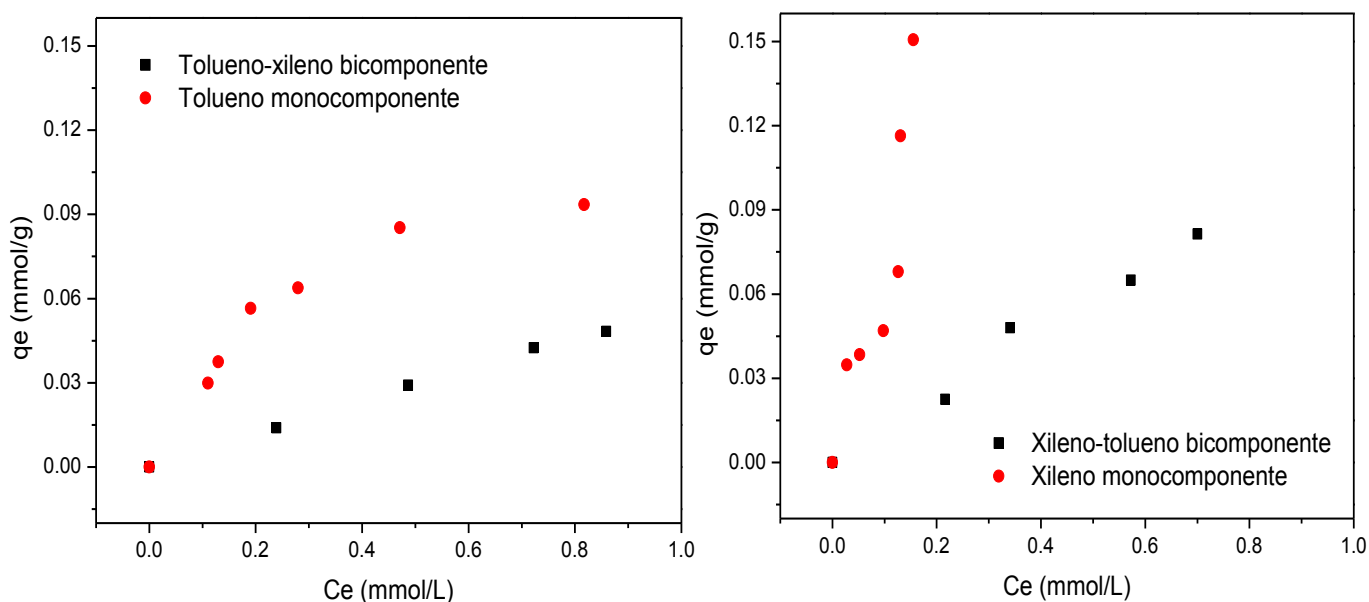


Figura 4.30 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção monocomposto e bicomposto para tolueno monocomposto e na mistura tolueno-xileno e xileno monocomposto e na mistura tolueno- xileno.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

O desenvolvimento das diferentes etapas dessa tese permitiu apresentar as seguintes conclusões:

- A caracterização da lama vermelha indicou que o material é macroporoso, muito heterogêneo constituído de uma mistura de óxidos principalmente sodalita, hematita, goetita, gibbsita e quartzo.
- O tratamento térmico da lama bruta, com a calcinação (LC), foi eficiente na adsorção dos compostos BTX. A caracterização da lama calcinada mostrou que ocorreram alterações na estrutura do adsorvente, aumentando a área superficial e a quantidade e tamanho de macroporos.
- A lama modificada quimicamente (LQ) não adsorveu os compostos BTX, provavelmente porque o pH da lama após a modificação se deslocou para valores menores que 4,0 e, nessa situação, poderia promover alteração na composição química da lama afetando o processo de adsorção.
- Tanto a Lama Bruta como a Lama Calcinada não sofreram expansão nem inchamento, o que pode possibilitar o uso desse material em leito fixo ou em barreiras permeáveis.
- A Lama Calcinada apresentou maior afinidade aos derivados de petróleo.
- Os ensaios de cinética de adsorção mostraram que a remoção dos BTX é rápida necessitando de 2h de tempo de processo para atingir o equilíbrio. Nos experimentos o modelo de pseudossegunda ordem melhor se ajustou aos resultados experimentais. A difusão intrapartícula pode ser uma etapa limitante do processo de adsorção conforme ajuste do modelo de difusão intrapartícula.
- A adsorção se mostrou dependente da temperatura e a variação de 10 °C provocou mudanças significativas no comportamento das isotermas de adsorção.

- Os modelos usados para ajustar os resultados experimentais foram o de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL e MSAM. Os dois últimos se ajustaram mais satisfatoriamente aos resultados experimentais.
- Na adsorção de benzeno em LB a maior capacidade foi obtida à $T = 35^{\circ}\text{C}$ ($q_e = 0,332$ mmol/L) enquanto para LC foi à $T = 15^{\circ}\text{C}$ ($q_e = 0,335$ mmol/g), e o modelo DSL foi o que mais se aproximou dos valores reais de cada condição de estudo, porém não foi capaz de descrever a formação das múltiplas camadas observadas, significando que as camadas mais afastadas da superfície não seguem o modelo de Langmuir.
- Para tolueno a maior capacidade de adsorção foi obtida à $T = 35^{\circ}\text{C}$ ($q_e = 0,283$ mmol/g para LB e $q_e = 0,268$ mmol/g para LC). O modelo que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi o MSAM, o qual indicou que as supostas regiões diferentes existentes na superfície do sólido tem a mesma interação com o soluto e são dependentes entre si, sendo que na lama calcinada há maior estabilidade entre a superfície e o soluto.
- Na adsorção de p-xileno e o modelo MSAM foi o que mais aproximou os valores de capacidade máxima de adsorção com os valores reais. As maiores capacidades foram à $T = 35^{\circ}\text{C}$ ($q_e = 0,173$ mmol/g) para LB e para LC à $T = 25^{\circ}\text{C}$ ($q_e = 0,219$ mmol/g).
- A ordem de afinidade de adsorção com monocomposto foi em LB xileno < tolueno < benzeno em todas as temperaturas estudadas e para LC foi de xileno < tolueno $\approx$ benzeno nas temperaturas de 25°C e 35°C e na temperatura de 15°C foi a mesma que em LB.
- Os valores negativos da energia de Gibbs atestam a espontaneidade do processo.
- Em todos os ensaios com bicompostos as capacidades de remoção foram menores que nos ensaios monocomposto, seguindo a ordem: xileno > tolueno > benzeno, essa inversão em relação aos ensaios com monocomposto pode ser explicada devido às moléculas de p-xileno ser maior que benzeno e tolueno e por isso ocupam maior quantidade de sítios disponíveis, impossibilitando o segundo composto de adsorver completamente.

Finalmente, este trabalho pode contribuir com informações importantes sobre a utilização de um resíduo gerado em grandes quantidades no Brasil para a remoção de compostos orgânicos.

Destaca-se que em função da não expansibilidade e boa estrutura adsortiva, o material na forma bruta, esse apresenta potencial para utilização como meio adsortivo em barreiras permeáveis (BP) na remoção de derivados de petróleo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade desta pesquisa são recomendadas as seguintes investigações:

- Avaliar de adsorção de compostos BTX em leito fixo de lama vermelha.
- Investigar novos métodos de análise de caracterização do adsorvente, como o potencial zeta para melhor compreensão do mecanismo de adsorção.
- Avaliar do ciclo adsorção/dessorção.
- Estudar a remoção de misturas ternárias BTX e efluentes reais de gasolina em LV.

Avaliar o uso da lama vermelha em sistemas de barreira reativa permeável, comparando-a a outros meios adsortivos.

• REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP) – Glossário. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=582#p>. Acesso em 24/09/2012.

AHMAD, A.L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B.H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, v. 39, p.2483–2494, 2005.

AIVALIOTI, M. POTHOUlaki, D.; PAPOULIAS, P.; GIDARAKOS, E. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 207-208, p. 136-46, 2012.

AIVALIOTI, M.; VAMVASAKIS, I.; GIDARAKOS, E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 136-43, 2010.

ALBUQUERQUE, N. G. B. DE. **Desempenho mecânico de concretos dosados com agregados produzidos a partir de lama vermelha**. Trabalho de conclusão de curso (graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal do Pará, 2007.

ALMEIDA, I. L. S. ANTONIOSI FILHO, N. R.; ALVES, M. I. R.; CARVALHO, B. G.; COELHO, N. M. M. Removal of BTEX from aqueous solution using Moringa oleifera seed cake. *Environmental Technology*, v. 33, n. 11, p. 1299-1305, 2012.

ALUMINA DO NORTE DO BRASIL (ALUNORTE). Processo de fabricação da alumina. Disponível em: <http://www.alunorte.net>. Acesso em 01/07/2009.

ALUMÍNIO BRASILEIRO S.A (ALBRAS). Glossário. Disponível em: <http://www.albras.net/glossario.htm>. Acesso em 10/07/2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F716-82: Standard methods of testing sorbent performance of absorbents. West Conshohocken, 1993.5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F726-99: Standard test method for sorbent performance of adsorbents. West Conshohocken, 1999. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 1004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7217: Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL) – Relatório de sustentabilidade da indústria do alumínio 2006/2007. Disponível em: www.abal.org.br. Acesso em: julho 2009.

ALTUNDOGAN, H. S.; TUMEN, F. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite II: the activation study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 78, n. 7, p. 824-833, 2003.

ATASOY, A. An investigation on characterization and thermal analysis of the aughinish redmud. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 81, p. 357-361, 2005.

ATUN, G.; HISARLI, G. A Study of Surface Properties of Red Mud by Potentiometric Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 228, p. 40-45, 2000.

BAKER, M. J.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J. Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 15, p. 2308-2316, 1998.

BALAKRISHNAN, M. et al. Hydrogen production from methane in the presence of red mud –making mud magnetic. *Green Chemistry*, v. 11, n. 1, p. 42-47, 2009.

BERTAGNOLLI, C. **Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo.** Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2010.

BOER, J. H. de; LINSSEN, B. C.; BROEKHOFF, J. C. P.; HEUVEL, A. VAN de, OSINGA, TH. J. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 414, n. 21, p. 405-414, 1966.

BOTELHO, K. T. Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ Para a obtenção de nanocompósitos Antichamas de poliestireno. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química, 2006. Dissertação (Mestrado).

BRANDÃO, P. C. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química . Uberlândia-MG, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). RESOLUÇÃO Nº 396, 2008.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Norma Reguladora NR15 – Atividades e operações insalubres – Anexo 13 – Benzeno.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Portaria nº 3.214, 1978.

BRASIL. Norma Brasileira: ABNT – NBR 10004/2004. Resíduos Sólidos – Classificação, 2004.

CADENA, F.; GARCIA, R.; PETERS, R. W. Adsorption of benzene from aqueous solutions by bentonite treated with quaternary amines. *Environmental Progress*, v. 9, n. 4, p. 245-253, 1990.

CARONI, A.L.P.F. Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana. Natal: Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2009. Tese (Doutorado).

CARVALHO, M. N.; da MOTTA, M.; BENACHOUR, M.; SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. M. Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 239-240, p. 95-101, 2012.

CASTALDI, P.; SILVETTI, M.; SANTONA, L.; ENZO, S.; MELIS, P. XRD, FTIR, and Thermal Analysis of Bauxite Ore-Processing Waste (Red Mud) Exchanged with Heavy Metals. *Clays and Clay Minerals*, v. 56, n. 4, p. 461-469, 2008.

CASTALDI, P.; SILVETTI, M.; ENZO, S.; MELIS, P. Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 172-8, 2010.

CASTRO, E. A. S.; GARGANO, R.; MARTINS, J. B. L. Benzene-kaolinite interaction properties. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 112, n. 16, p. 2828-2831, 2012.

CERATO, A.B.; LUTENEGGER, A. J. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. *Geotechnical Testing Journal*.v.25, n. 3,p. 1-7, 2002.

CHEREMISINOFF, P.N., 1979 – *Benzene: basic and hazardous waste properties*, Marcel Dekker Inc.

CHVEDOV, D.; OSTAP, S.; LE, T. Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 182, p. 131-141, 2001.

CICCU, R. et al. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering*, n. 16,p. 187–192, 2003.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; VON MEIEN, O. F. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 76, n. 1, p. 55-63, 2005.

COOLING, D. J.; HAY, P. S.; GUILFOYLE, L. Carbonation of bauxite residue. In: Proceedings of the 6th international alumina quality workshop, v. 2, pp. 185-190, Brisbane, Austrália, 2002.

CORAPCIOGLU, M.Y. and BAEHR, A.L. A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products, 1, Theoretical considerations. *Water Resources Research*, v. 23, n.1. p. 191-200, 1987

CORSEUIL, H. X.; SANTOS, R.F.; FERNANDES, M. Contaminação de aquíferos por derramamentos de gasolina e álcool. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais... Fóz do Iguaçu: ABES, 1997.

COSTA, A. S.; ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, B. R.; LUCAS, S. C. O.; MACIEL, S. T. A.; WISNIEWSKI, A.; ALEXANDRE, M. R. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. *Bioresource Technology*, v. 105, p. 31-9, 2012.

CROUTE, F. et al. Volatile organic compounds cytotoxicity and proteins in cultured cells. *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research*, v. 1591, Issues 1-3, p. 147-155, 2002.

DASOG, G. S.; ACTON, D. F.; MERMUT, A. R.; DEJONG, E. Shrink-Swell Potential and Cracking in Clay Soils of Saskatchewan. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 68. p. 251-260, 1988.

DAIFULLAH, A. A.; GIRGIS, B. . Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 214, n. 1-3, p. 181-193, 2003.

DAY, M. J.; REINKE, R. F.; THOMSON, J. A. M. Fate and Transport of fuel components below slightly leaking underground storage tanks. *Environmental Forensics*. v. 2, p.21-18, 2001.

De LIMA, E. A. R Adsorção de alumínio utilizando lama vermelha como adsorvente. Belém: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2001. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação).

DO, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinect*. Series on Chemical Engineering Vol. 2. Imperial College Press: Londres, 1998.

DONAIRE, D. Gestão ambiental na empresa. São Paulo, Atlas, 1995. DOYE, I.; DUCHESNE, J. Column Leaching Test to Evaluate the Use of Alkaline Industrial Wastes to Neutralize Acid Mine Tailings. *Journal of Environmental Engineering*, v. 131, n. 8, p. 1221-1229, 2005.

DOS SANTOS, M. P. P. AND DeCASTRO, E. Soil Erosion in Roads. In: Proceedings of the 6th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Anais: v. 1, p. 116-118, 1965.

DOYE, I., DUCHESNE, J. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using bath-leaching test. *Applied Geochemistry*, n. 18, p.1197-1213, 2003.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L.V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section, U.S.S.R.* 55, 331-333, 1947.

EVORA, M. C. et al. Espectroscopia FTIR de poliamida-6 reciclada e irradiada. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, n. 1, p. 60-68, 2002

FAHEY, M. et al. Engineering with tailings. *Environmental Geotechnics*, v. 2, p. 947-973, 2002.

FERNANDES, F.L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl_2 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. João Pessoa: Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. 2008. Tese (Doutorado).

FERREIRA, S. B. **Estudos Laboratoriais para Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2000.

FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E.G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T.D.; SANTOS, O. A. A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, n. 1-2, p. 68-77, 2010.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochim. Cosmochim. Acta* v. 3, n. 2-3, p. 143-154, 1953.

FOUST, A. S. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. Editora Guanabara dois, Rio de Janeiro, 1982.

FRACHI, J.G.; A utilização de Turfa como Adsorvente de Metais Pesados. São Paulo: Universidade de São Paulo. 2004. Tese (Doutorado).

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. **UTILIZAÇÃO DA VERMICULITA COMO ADSORVENTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.** In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife. Anais: Recife – PE: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2002

FREUNDLICH, H. *Colloid and Capillary Chemistry*. 3 ed. Methuen, London, 1926.

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria. *Chemical Engineering Science*, v. 36, p. 721-730, 1981.

FUHRMAN, H. G. Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud (Bauxsol). Thesis (PhD). Environment & Resources DTU. Technical University of Denmark, 2004.

FURTADO, M. Remediação de solos. Para afastar o perigo que se esconde nos subterrâneos das grandes cidades, meios legais e econômicos devem fomentar obras de descontaminação. *Química e derivados*, p. 26-45, maio 2005.

GAÑÁN-GÓMEZ, J.; MACÍAS-GARCÍA, A.; DÍAZ-DÍEZ, M. A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C.; SABIO-REY, E. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl_2 . *Applied Surface Science*, v. 252, n. 17, p. 5976-5979, 2006.

GAROMA, T.; SKIDMORE, L. Modeling the influence of ethanol on the adsorption and desorption of selected BTEX compounds on bentonite and kaolin. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 11 p. 1865-1872, 2011.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part II . Experimental Interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, n. n.3, p. 766-778, 1974.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, jun. 1974.

GÖK, A.; OMASTOVÁ, M.; PROKEN, J. Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 2471–2480, 2007.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. Edição do autor, São Paulo, 1980.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. (1982) Adsorption, surface area, and porosity. London, Academic Press, 303p.

GUELLI DE SOUZA, M. S. D. A.; LUZ, A. D. da; SILVA, A.; ULSON DE SOUZA, A. Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 6461-6469, 2012.

GUSEV, V.; BRIEN, J. A. O.; JENSEN, C. R. C.; SEATON, N. A. Theory for Multicomponent Adsorption Equilibrium : Multispace Adsorption -Model. *Aiche Journal*, v. 42, n. 10, p. 2773-2783, 1996.

HABASHI, F. A short history of hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, n.79, p. 15-22, 2005.

HANAHAN, C.; MCCONCHIE, D.; POHL, J.; CREELMAN, R.; CLARK, M.; STOCKSIEK, C. Cemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Refinery Residues (red Mud). *Environmental Engineering Science*, v. 21, n. 2, p. 125-138, 2004.

HERNÁNDEZ, M. A.; ASOMOZA, M.; ROJAS, F.; SOLÍS, S.; PORTILLO, R.; SALGADO, M. A.; FELIPE, C.; PORTILLO, Y.; HERNÁNDEZ, F. Trapping of BTX compounds by SiO_2 , Ag- SiO_2 , Cu- SiO_2 , and Fe- SiO_2 porous substrates. *Chemosphere*, v. 81, n. 7, p. 876-83, 2010.

HEUMANN, W. L. Industrial air pollution control systems. Ed: Macgraw-Hill, 1997.

HILDEBRANDO, E. A. Aplicação do rejeito Bayer (Lama Vermelha) como matéria prima na indústria de cerâmica estrutural. Belém: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 1998. Dissertação (Mestrado).

HIND, R. A.; BHARGAVA, S. K.; GROCCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, n. 146, p.359-374, 1999.

HINES, A. L; MADDOX, R. N. *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*. New Jersey-USA. Ed: Prentice-Hall PTR. 1985. 542 p.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *ProcessBiochemistry*. v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOBSON, J. P. Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. *Journal of Physical Chemistry*. n. 73, p. 2720, 1969.

HUDAK, H.; UNGVARY, G. Embryotoxic effects of benzene and its methyl derivatives: toluene, xylene. *Toxicology*, v.11, p. 55-63, 1978.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE (IAL). Alumina refining. Disponível em: <http://www.world-aluminium.org>. Acessado em julho 2009.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, v. 66. n. 8. p. 1739-1758, 1994.

JUNQUEIRA, C.L; CARNEIRO, J. Histologia Básica. 10 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

KIRKPATRICK, D.B., Red mud product development. *Light Metals*, p. 75-80, 1996.

KLEINÜBING, S. J. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha sargassum filipendula**. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2009.

KLOMKLIANG, N.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Affinity and Packing of Benzene , Toluene , and p-Xylene Adsorption on a Graphitic Surface and in Pores. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 5320-5329, 2012.

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 2, p. 183-194, fev. 2004.

KOUYOUMDJIEV, M. S. **Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon**. Thesis (PhD). Eindhoven University of Technology, 1992.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LAPOINTE, F.; FYTAS, K.; MCCONCHIE, D. Efficiency of BauxsolTM in Permeable Reactive Barriers to Treat Acid Rock Drainage. *Mine Water and the Environment*, v. 25, n. 1, p. 37-44, 2006.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. vol. 1. 3ª edição. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1972.

LI, Y.; LIU, C.; LUAN, Z.; PENG, X.; ZHU, C.; CHEN, Z.; ZHANG, Z.; FAN, J.; JIA, Z. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 374-83, 2006.

LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 255-61, 19, 2007.

LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*, v. 163, n. 1-2, p. 1-12, 2011.

LOW, P. F. The Swelling of Clay: II. Montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, v. 44, n.4, p. 667-676, 1980.

LUZ, A. D. DA. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pósgraduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

MACÍAS, C. M. Projeto e Construção de um Reator para Produção de Nanoestruturas e Carbono. Síntese e Caracterização de Esferas de Carbono produzidas a partir de Resíduo da Destilação Molecular de Petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2010. Dissertação (Mestrado).

MALTONI, C. et al. Experimental studies on benzene carcinogenicity at the Bologne Institute of Oncology. *American Journal of Industrial Medicine*, v.7, n. 5-6, p. 415-446, 1985.

MCCONCHIE, D.; CLARK, M.; DAVIES-MCCONCHIE, F. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). In: Proceedings of the 6th international alumina quality workshop, Brisbane, Australia, p. 327-332, 2002.

MERCURY, J. M. R. et al, Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, Budapeste, Hungria, , 2010.

MINDRISZ, A. C. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: uma contribuição à gestão ambiental**. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade De São Paulo, 2006.

MONTANARO, L.; BIANCHINI, N.; RINCON, J.Ma.; ROMERO, M. Sintering behaviour of pressed red mud wastes from zinc hydrometallurgy. *Ceramics international*, v. 27, p. 29-37, 2001.

MORAIS, W. DE A. **ESTUDOS DE SORÇÃO DE UM CORANTE ANIÔNICO MODELO EM PARTÍCULAS DE QUITOSANA RETICULADA**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

MUNRO, L. D.; CLARK, M. W.; MCCONCHIE, D. A Bauxsol-based Permeable Reactive Barrier for the Treatment of Acid Rock Drainage. *Mine Water and the Environment*, v. 23, p. 183-194, 2004.

NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, v. 251, n. 1-3, p. 90-95, 2010.

NOORMORADI, H.; KHIADANI, M.; NIKAEEN, M. Multi-component adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene e xylene from aqueous solutions by Montmorillonite modified with tetradecyl trimethyl ammonium bromide. *Journal of Chemistry*, v. 2013, p. 1-10, 2012.

NOORMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI (HAJIAN), M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 341-348, 2012.

NEUMANN, R, SCHENEIDER, C. L., ALCOVER NETO A. Caracterização Tecnológica de Minérios. Capítulo 3. Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro – RJ, p. 55-106, 2004.

NIVEN, R. Ethanol in gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.9, n. 6, p. 535-555, 2005.

NOBRE M. M.; NOBRE, C.M. Remediação de solos. Técnicas alternativas melhoram desempenho. *Química e Derivados*, n. 417, junho 2003.

OIL POLLUTION ACT (OPA)–33° United States Code: Title III—international oil pollution prevention and removal. Disponível em: <http://www.epa.gov/lawsregs/laws/opa.html>. Acesso em 05/10/2012.

PEDROZO, M. F. M. et al. *Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo*. Centro de Recursos Ambientais. Salvador: Série cadernos de referência ambiental, v.12, 2002.

PERRY, R. H; CHILTON, C. H. *Manual de Engenharia Química*. 5a edição. Rio de Janeiro. Ed: Guanabara Dois, 1986.

PETROBRÁS. Catálogo de Produtos: tolueno. Disponível em: <http://www.br.com.br/quimicos>. Acesso em 20/08/2012.

PONTIKES, Y. T. et al., On the utilization of red mud in the heavy clay industry in Greece. *Advances in Science and Technology*, n. 34, p. 187-194, 2003.

PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 204, p. 169-172, 1998.

RAMALHO, R.S. *Introduction to wastewater treatment process*. Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, p. 1024, 1959.

RIVAS MERCURY, J. M.; GALDINO, L. G.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; PAIVA, A. E. M.; CABRAL, A. A.; ANGÉLICA, R. S. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. *Revista Matéria*, v. 15, n. 3, p. 445-460, 2010.

ROMANIELO, L. L. **Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa**. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, p. 222, 1999.

ROSS, G. J. Relationships of Specific Surface Area and Clay Content to Shrink-Swell Potential of Soils Having Different Clay Mineralogic Compositions. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 58, pp. 159-166, 1978.

ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J; SING, K. *Adsorption by powders & porous solids: principles, Methodology and application*. Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York. Ed: John Wiley & Sons, 1984.

SAHU, R. C.; PATEL, R.; RAY, B. C. Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 8, p. 1587-1592, 2011.

SALOPEK, S.; STRAZISAR, J. The Influence of red mud impoundments on the environment. *Light Metals*, p. 41-44, 1993.

SANTORA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 2006.

SANTOS, P.S. Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. Ed. Edgar Blucher. v. 2, 1975.

SCHWANKE, R. O. **AROMÁTICOS EM ZEÓLITAS Y POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

SEIFI, L.; TORABIAN, A.; KAZEMIAN, H.; BIDHENDI, G. N.; AZIMI, A. A.; FARHADI, F.; NAZMARA, S. Kinetic Study of BTEX Removal Using Granulated Surfactant-Modified Natural Zeolites Nanoparticles. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 219, p. 443-457, 2011.

SEVERO JÚNIOR, J. B. Avaliação de técnicas de planejamento de experimentos no reconhecimento do equilíbrio de adsorção em sistemas cromatográficos. Tese (Doutorado). COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SGLAVO, V. M. et al. Bauxite “red mud” in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 3, p. 235-244, 2000.

SIGMA ALDRICH. Toluene. Catálogo de produtos. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/270709?lang=pt®ion=BR>. Acesso em 20/08/2012.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SILVA, C. C. G. Otimização de uma unidade de air stripping para remover BTEX de águas residuárias. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado).

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490, 1948.

SIRCAR, S. Role of Adsorbent Heterogeneity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 1032-1039, 1991.

SNARS, K.; GILKES, R. J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*, v. 46, n. 1, p. 13-20, 2009.

SODRÉ, F.F; LENZI, E; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

STOKSTAD, E. Factory study shows low levels of benzene reduce blood cell counts, *Science*, v. 306, p. 1665, 2004.

SUMMERS, R. N., RIVERS, M. R., CLARKE, M. F. The use of bauxite residue to control diffuse phosphorus pollution in Western Australia: a win-win-win outcome. 6th International Alumina Quality Workshop, pp. 262-269, Brisbane, Australia, 2002.

SUN G., XIANGJING X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Colour Removal from Textile Wastewater. *Industrial & Engineering Research*, v. 36, p. 808-812, 1997.

SUSHIL, S.; ALABDULRAHMAN, A. M.; BALAKRISHNAN, M.; BATRA, V. S.; BLACKLEY, R. A.; CLAPP, J.; HARGREAVES, J. S. J.; MONAGHAN, A.; PULFORD, I. D.; RICO, J. L.; ZHOU, W. Carbon deposition and phase transformations in red mud on exposure to methane. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, n. 1-3, p. 409-18, 2010.

SUSHIL, S.; BATRA, V. S. Modification of red mud by acid treatment and its application for CO removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203-204, p. 264-73, 2012.

TAVARES, J. K. **REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO**. Dissertação (Mestrado). Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. *Química nova*, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TOR, A.; CENGELÖGLÜ, Y.; ERSOZ, M. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure. *Desalination*, v. 242, n. 1-3, p. 19-28, 2009.

TROVÃO, R. S. Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos – SP. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2006. Dissertação (Mestrado).

US Environmental Protection Agency (EPA) – How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites. EPA/ 510-R- 96-001, 1996.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. São Paulo: Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994. Tese (Doutorado)

VARNAVAS, S. P.; BOUFONOS, D.; FAFOUTIS, D. **An Investigation Of The Potential Application Of Bauxite Residue In Soil / Sediment Remediation**. In: 9th International Conference on Environmental Science and Technology. *Anais*: Kos island, Greece: 2005a

VARNAVAS, S. P.; BOUFONOS, D.; FAFOUTIS, D. **An Investigation Of The Potential Application Of Bauxite Residue For The Improvement Of Environmental Conditions In A Marsh Environment**. In: 9th International Conference on Environmental Science and Technology. *Anais*: Kos island, Greece: 2005b

VIDAL, C. B. et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of environmental management**, v. 112, p. 178-85, 15 dez. 2012.

VIEIRA, T. M.; GOMES, L. M. Estudos de Parâmetros para Utilização de Rejeito do Processo Bayer na Fabricação de Agregado Leve para a Construção Civil. Belém: Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal do Pará, 2006. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação).

VILLAR, L. F. S. Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica, 2002. Tese (Doutorado).

VISHWAJEET, S. et al. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, v.176, p.1044–1050, 2010.

- VIJAYALAKSHMI PURANIK, R.; KUMAR, P.; BHAT, Y. S.; JAI PRAKASH, B. S. A perspective of the interlamellar region of organo-clays by adsorption of aromatic hydrocarbons. *Journal of Porous Materials*, v. 17, n. 4, p. 485-490, 2009.
- WANG, S.B., WU, H.W. Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p. 482–501, 2006.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. USA: Micromeritics Instruments Corp., 1997.
- WEBBER, W. J.; MORRIS, J. C. Advances in water pollution research: Removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption. In: Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposium. Anais: Pergamon, Oxford, p. 1621-1635, 2003.
- WELTY, J.R.; WICKS, C.E.; WILSON, R.E. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. John Wiley & Sons, 3th Edition, 1986.
- WU, F. C; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*. v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.
- YADAV, V. S.; PRASAD, M.; KHAN, J.; AMRITPHALE, S. S.; SINGH, M.; RAJU, C. B. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, n. 1-3, p. 1044-50, 2010.
- YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of Soils, *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, v. 132, n. 7, p.932-936, 2006.
- ZENGIL, I.A.; OZACAR, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, v.40, p.565-572, 2005.
- ZHANG, K.; HU, H.-P.; ZHANG, L.-J.; CHEN, Q.-Y. Surface charge properties of red mud particles generated from Chinese diasporic bauxite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 18, n. 5, p. 1285-1289, 2008.
- ZHAO, Y.; YUE, Q.; LI, Q.; GAO, B.; HAN, S.; YU, H. The regeneration characteristics of various red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal using different desorption reagents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1-3, p. 309-16, 2010.